ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY
NOV 13 '61

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
E. HAYEK O. KRATKY F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. KUFFNER

92. BAND, 4. HEFT
MIT 41 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 22. SEPTEMBER 1961)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1961

Mh. Chem.

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band 85 (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. II b der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitierung entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCh, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, die in der zweiten Hälfte der Monate Februar, April, Juni, August, Oktober und Dezember ausgegeben werden; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz wie nur möglich gefaßt sein und der „Rechtschreibung der technischen und chemischen Fremdwörter" von Jansen und Mackensen (VDI-Verlag und Verlag Chemie, 1959) entsprechen; Abbildungen und Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Kuffner*, Wien IX, Währinger Straße 38 (Tel. 32 26 25) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

92. Band / 4. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie

Seite

Ettmayer, P. und **G. Jangg.** Herstellung von Metallcarbonylen über die Amalgame 832

Gölles, F. Zur Mikroanalyse wässeriger Salzlösungen, 3. Mitt.: Untersuchung der Temperaturabhängigkeit einiger Verteilungskoeffizienten 856

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Synthesen von Heterocyclen, 31. Mitt.:

Über kondensierte N-Heterocyclen[1]

Von

E. Ziegler, H. Junek und **U. Roßmann**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

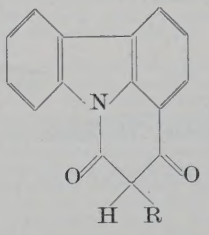
(Eingegangen am 11. April 1961)

Es wird über Synthesen des 4,6-Dioxo-5,6-dihydro-4 H-pyrido[3,2,1-*de*]-carbazols I und 1,3-Dioxo-2,3-dihydro-1 H-pyrido[3,2,1-*kl*]-phenothiazins berichtet.

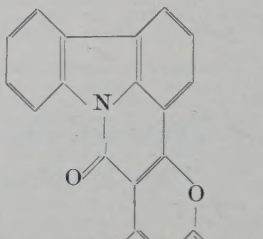
Ein von uns für Synthesen viel benütztes Ausgangsmaterial ist der Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester (*Bzm.*-Ester), mit dessen Hilf Di- und Trihydroxycumarine[2], 4'-Hydroxy-pyronocumarine[3], 4'-Hydroxy-pyronocarbostyrile[4], 4-Hydroxy-pyrone-(2)[5], Pyronocyclene[6], 5,8-Dioxo-2,3-benzo-1,4,7-dipyranopyrane[7] u. a. m. aufgebaut werden können. Es schien interessant, diese Art der Kondensation auf N-Heterocyclen, wie Carbazol oder Phenothiazin, zu übertragen. Versuche in dieser Richtung sind allerdings schon von *P. Baumgarten* und *M. Riedel*[8] ausgeführt worden. Diese Forscher haben durch Erhitzen von Carbazol mit Äthyl- bzw. Phenyl-malonsäurediäthylester bei Temperaturen um 270—320° 4,6-Dioxo-5-äthyl-5,6-dihydro-4 H-pyrido[3,2,1-*de*]-carbazol II (76% d. Th.) bzw. das entsprechende Phenylderivat III erhalten. Der Versuch, durch oxydativen Abbau der Äthylgruppe über die Carbonsäure zum Grundkörper I zu gelangen, schlug jedoch fehl. *M. Harfenist* und

[1] Schweizer Priorität vom 9. 6. 1959.
[2] *E. Ziegler, H. Junek* und *E. Nölken*, Mh. Chem. **90**, 206 (1959).
[3] *E. Ziegler, G. Wildtgrube* und *H. Junek*, Mh. Chem. **87**, 439 (1956).
[4] *E. Ziegler* und *H. Junek*, Mh. Chem. **90**, 762 (1959).
[5] *E. Ziegler* und *H. Junek*, Mh. Chem. **89**, 323 (1958).
[6] *E. Ziegler, H. Junek* und *E. Nölken*, Mh. Chem. **89**, 678 (1958).
[7] *E. Ziegler* und *H. Junek*, Mh. Chem. **90**, 68 (1958).
[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 984 (1942).

E. Magnien[9] haben diese Reaktion auf das Phenothiazin übertragen und sind so zum 1,3-Dioxo-2-äthyl-2,3-dihydro-1 H-pyrido[3,2,1-*kl*]-phenothiazin IX gelangt. Der entsprechende Grundkörper VII ist aber ebenfalls nicht bekannt.



I: R = H
II: R = C_2H_5
III: R = C_6H_5
IV: R = $CH_2C_6H_5$



V

Die Umsetzung des Carbazols mit *Bzm.*-Ester führt nach 45 Min. bei 260° in glatter Reaktion (86% d. Th.) zum Benzylderivat IV. Destilliert man zwecks Erhöhung der Ausbeute (92% d. Th.) während der Kondensation das entstehende 2,4-Dichlorphenol ab, so bildet sich nebenher die in gelben Nadeln kristallisierende Verbindung V. Diese muß durch Absprengung des Benzylrestes aus IV unter Bildung von I und nachfolgende Reaktion mit *Bzm.*-Ester entstanden (ca. 8% d. Th.) sein. Dies ist, wie am später zu besprechenden Grundsystem I gezeigt werden kann, auch tatsächlich der Fall.

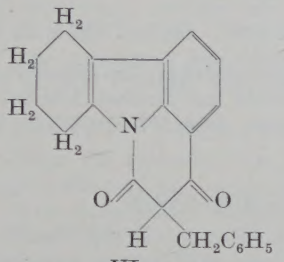
Die Benzylverbindung IV kann man auch in geringerer Ausbeute (62 bis 68% d. Th.) aus Carbazol und Benzylmalonsäure-bis-(phenol)-ester synthetisieren. Die Ursache dafür ist in der Cyclisierungstendenz des letztgenannten Esters zum 3-Benzyl-4-hydroxy-cumarin zu suchen, wie experimentell bewiesen werden kann. Der Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester hingegen zeigt auf Grund seiner Chloratome diese Eigencyclisierungstendenz nicht, welche Eigenschaft ihn für die erwähnten Kondensationen[1-7] so wertvoll werden läßt.

Durch Entbenzylierung von IV mit $AlCl_3$ in Phenol (10 Min. bei 150°) entsteht das gesuchte 4,6-Dioxo-5,6-dihydro-4 H-pyrido[3,2,1-*de*]-carbazol I (90% d. Th.). Die bei diesem Prozeß entstehenden Benzyliden-Reste stabilisieren sich nicht, wie es bei alleiniger Verwendung von $AlCl_3$ der Fall ist, zu einem Gemisch von Anthracen und Phenanthren[5], sondern sie reagieren mit dem Phenol zu p-Benzylphenol. Der Grundkörper I läßt sich auch direkt aus Carbazol, Malonsäure und $POCl_3$ in Naphthalin (70 Min. bei 90—100°) synthetisieren, was trotz geringerer

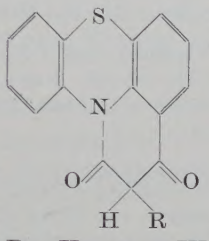
[9] J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6080 (1958).

Ausbeute (57% d. Th.) gegenüber dem früheren Verfahren einen Vorteil bringt. Ihr Vorbild hat diese Synthese in der Umsetzung von Anilin und Malonsäure mit $POCl_3$ zum 4-Hydroxy-carbostyril[10].

Phenylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester und Carbazol reagieren naturgemäß zu III[8]. Tetrahydro-carbazol setzt sich mit *Bzm.*-Ester zu VI (65% d. Th.) um, das jedoch nicht entbenzylierbar ist.



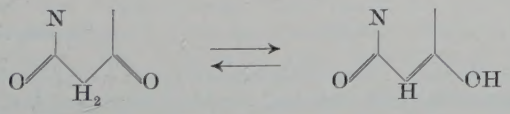
VI



VII: R = H IX: R = C_2H_5
VIII: R = $CH_2C_6H_5$ X: R = C_6H_5

Phenothiazin kondensiert sich mit *Bzm.*-Ester bei 250—260° zum 1,3-Dioxo-2-benzyl-2,3-dihydro-1 H-pyrido[3,2,1-*kl*]-phenothiazin VIII (90% d. Th.), das ebenfalls mit Hilfe des Benzylmalonsäure-bis-(phenol)-esters herstellbar ist (40% d. Th.). Durch Behandeln von VIII mit $AlCl_3$ entsteht das Pyrido-phenothiazin VII (70% d. Th.), welches auch direkt aus Phenothiazin, Malonsäure und $POCl_3$ in Naphthalin erhalten werden kann (38% d. Th.). Die Umsetzung von Phenothiazin mit Phenylmalonsäure-bis-(2,4,6-trichlorphenol)-ester führt zum Phenylderivat X (85,5% d. Th.).

Die Verbindungen I bis X lösen sich relativ leicht in verd. Lauge, welche Tatsache für eine weitgehende Enolisierung im folgenden Sinne spricht:



Experimenteller Teil

1. *4,6-Dioxo-5-benzyl-5,6-dihydro-4H-pyrido[3,2,1-de]-carbazol IV*

a) 16,7 g Carbazol und 52,8 g *Bzm.*-Ester werden durch 45 Min. auf 260° erhitzt und während der Reaktion das entstehende 2,4-Dichlorphenol abdestilliert. Den nach dem Abkühlen kristallisierenden Rückstand reibt man mit Xylol an. Ausb. 28 g.

Durch Behandeln mit verd. NH_3 löst man aus dem Rohprodukt die Verbindung IV vom schwerer löslichen V heraus. Durch Lösen von noch un-

[10] *E. Ziegler* und *K. Gelfert*, Mh. Chem. **90**, 822 (1959).

reinem IV in Pyridin und Fällen mit Alkohol bekommt man dieses frei von der gelben Verbindung V. Das Pyrido-carbazol IV kristallisiert aus Tetrachloräthan, Dioxan, Chlorbenzol oder Nitrobenzol in farblosen Spießen vom Schmp. 247—248°.

$C_{22}H_{15}NO_2$. Ber. C 81,21, H 4,64. Gef. C 81,17, H 4,92.

Die gelbfarbige Pyrono-Verbindung V kristallisiert aus Nitrobenzol in Nadeln und zeigt einen Schmp. von 299—300°.

$C_{25}H_{15}NO_4$. Ber. C 76,33, H 3,84, N 3,56. Gef. C 76,15, H 3,75, N 3,80.

b) 1,67 g Carbazol und 4,2 g Benzylmalonsäure-bis-(phenol)-ester werden 30 Min. auf 300° erhitzt. Nach Behandeln mit heißem Alkohol kristallisiert man den Rückstand (IV) aus Chlorbenzol. Ausb. 2,2 g (68% d. Th.). Schmp. 248°.

2. *4,6-Dioxo-5,6-dihydro-4H-pyrido[3,2,1-de]-carbazol I*

a) Ein Gemisch von 27,9 g IV, 4,5 g $AlCl_3$ und 56,2 g Phenol wird 10 Min. auf 150° erhitzt, dann die Schmelze mit verd. HCl zersetzt und das Rohprodukt mit warmem Alkohol behandelt. Aus Nitrobenzol Platten vom Schmp. 320°. Kleine Mengen können auch im Vak. sublimiert werden. Ausb. 18,1 g I (89,6% d. Th.).

$C_{15}H_9NO_2$. Ber. C 76,58, H 3,85. Gef. C 76,80, H 3,67.

Aus der Phenolschicht kann durch H_2O-Dampfdestillation p-Benzylphenol isoliert werden. Nadeln aus Petroläther, Schmp. 86°.

$C_{13}H_{12}O$. Ber. C 84,75, H 6,57. Gef. C 84,58, H 6,47.

b) 2,5 g Carbazol werden mit 2,4 g Malonsäure und 10 g Naphthalin verrieben, dann mit 9 g $POCl_3$ versetzt und das Gemisch durch 55 Min. auf 90° erhitzt. Die klare Schmelze, die langsam dunkler wird, erhitzt man dann noch anschließend etwa 15 Min. auf 110°. Vor dem Zersetzen mit H_2O destilliert man unter vermindertem Druck das überschüssige $POCl_3$ ab, entfernt das Naphthalin durch H_2O-Dampf und reibt das Rohprodukt mit Alkohol bzw. mit wenig Nitrobenzol in der Kälte an. Aus Nitrobenzol Kristalle vom Schmp. 320°. Ausb. 2 g I (57% d. Th.).

3. *4,6-Dioxo-5-phenyl-5,6-dihydro-4H-pyrido[3,2,1-de]-carbazol III*[8]

Äquimolare Mengen Phenylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester (als Rohprodukt eingesetzt) und Carbazol werden 2 Stdn. auf 300° erhitzt und das Rohprodukt mit Aceton angerieben. Die Verbindung III wird durch Behandeln mit heißer Lauge von einem gelben, nicht näher untersuchten Nebenprodukt abgetrennt und dann mit HCl gefällt. Aus Aceton bzw. Toluol farblose Nadeln vom Schmp. 209—210°.

$C_{21}H_{13}NO_2$. Ber. C 81,01, H 4,21, N 4,50. Gef. C 81,04, H 4,12, N 4,58.

4. *4,6-Dioxo-5-benzyl-5,6-dihydro-4H-pyrido[3,2,1-de]-tetrahydrocarbazol VI*

1 g Tetrahydrocarbazol und 3,4 g *Bzm.*-Ester werden 30 Min. auf 260° erhitzt und dann das Rohprodukt mit Benzol angerieben. Aus Eisessig Nadeln vom Schmp. 244—245° u. Zers. (VI).

$C_{22}H_{19}NO_2$. Ber. C 80,22, H 5,82, N 4,25. Gef. C 80,25, H 5,97, N 4,43.

5. *1,3-Dioxo-2-benzyl-2,3-dihydro-1H-pyrido[3,2,1-kl]-phenothiazin VIII*

a) 19,9 g Phenothiazin und 52,8 g *Bzm.*-Ester erhitzt man durch 40 Min. auf 250—260° und destilliert während der Reaktion das entstehende 2,4-Dichlorphenol ab. Nach Anreiben des Rohproduktes mit Benzol kristallisiert man aus Eisessig, Nitrobenzol oder Chlorbenzol (Platten) bzw. Dioxan (Nadeln). Schmp. 210—212°. Ausb. 32 g (89,5% d. Th.).

$C_{22}H_{15}NO_2S$. Ber. C 73,92, H 4,23. Gef. C 74,19, H 4,30.

b) 2 g Phenothiazin werden mit 3,8 g Benzylmalonsäure-bis-(phenol)-ester 40 Min. auf 260° erhitzt. Nach Anreiben der zähen Masse mit Benzol kristallisiert man mehrmals aus Chlorbenzol bzw. Eisessig. Ausb. an VIII 1,4 g (39,2% d. Th.). Schmp. 210—212°.

6. *1,3-Dioxo-2,3-dihydro-1H-pyrido[3,2,1-kl]-phenothiazin VII*

a) Man erhitzt ein Gemisch von 1,1 g Benzylprodukt VIII, 2,6 g $AlCl_3$ und 2 g Phenol 5 Min. auf 250° und reibt das Rohprodukt nach Zersetzen mit Alkohol an. Aus Nitrobenzol Platten, aus Cyclohexanolacetat Spieße vom Schmp. 270—271° (VII).

$C_{15}H_9NO_2S$. Ber. C 67,39, H 3,39. Gef. C 67,51, H 3,59.

b) Ein Gemisch von 4 g Phenothiazin, 4 g Malonsäure und 3 g Naphthalin wird mit 5,8 ml $POCl_3$ 2 Stdn. auf 80° erhitzt, zersetzt und das Naphthalin entfernt. Nach Umfällen des Rohproduktes aus NaOH—HCl kristallisiert man VII aus Nitrobenzol. Schmp. 270—271°.

7. *Phenylmalonsäure-bis-(2,4,6-trichlorphenol)-ester*

32 g Trichlorphenol, 17,6 g Phenylmalonsäure und 24,9 g $POCl_3$ werden 3 Stdn. auf 110° erhitzt, dann mit H_2O versetzt und mit $NaHCO_3$ neutralisiert. Das zähe Rohprodukt erstarrt nach Behandeln mit kaltem Methanol nach einigen Stunden zu Kristallen. Aus Cyclohexan Prismen vom Schmp. 100—100,5°. Ausb. 24,5 g (55,5% d. Th.).

$C_{21}H_{10}Cl_6O_4$. Ber. C 46,79, H 1,87. Gef. C 47,07, H 2,01.

Beim Versetzen der methanol. Lösung mit H_2O fällt ein Öl, das in Äther aufgenommen und nach Entfernen desselben kristallin erstarrt. Aus Methanol Prismen vom Schmp. 47°. Es handelt sich hier, wie durch eine Synthese aus Phenylessigsäure und Trichlorphenol nachweisbar ist, um den *Phenylessigsäure-trichlorphenolester.*

$C_{14}H_{19}Cl_3O_2$. Ber. C 53,28, H 2,88. Gef. C 53,15, H 2,82.

8. *1,3-Dioxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrido[3,2,1-kl]-phenothiazin X*

13,2 g Phenylmalonsäure-bis-(2,4,6-trichlorphenol)-ester und 5,5 g Phenothiazin werden 45 Min. auf 260° erhitzt. Nach Behandeln des Rohproduktes mit Alkohol kristallisiert man X aus Phenylacetat. Nadeln vom Schmp. 279—280°. Ausb. 7,2 g (85% d. Th.).

$C_{21}H_{13}NO_2S$. Ber. C 73,45, H 3,82. Gef. C 73,55, H 3,80.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der J. R. Geigy A.G., Basel, durchgeführt, für die wir Dank sagen.

Synthesen von Heterocyclen, 32. Mitt.:

Über kondensierte N-Heterocyclen[1]

Von

E. Ziegler, H. Junek, E. Nölken, K. Gelfert und R. Salvador

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 11. April 1961)

Es wird über die Umsetzung von Dihydroacridin, Phenoxazin, Iminodibenzyl, 2,3:6,7-Dibenzazepin, 9,10-Dihydrophenazin, Tetrahydrochinoxalin, 5,6-Benzo-tetrahydrochinolin, 2-Methylbenzimidazol bzw. Indol mit Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester (*Bzm.*-Ester) berichtet.

In der 31. Mitteilung dieser Reihe[2] haben *E. Ziegler*, *H. Junek* und *U. Roßmann* einen Weg zur Synthese des 4,6-Dioxo-5,6-dihydro-4H-pyrido[3,2,1-*de*]-carbazols und des entsprechenden Phenothiazins aufgezeigt. Er besteht in einer Kondensation der jeweiligen Grundkörper mit dem reaktiven *Bzm.*-Ester und einer nachfolgenden Absprengung des Benzylrestes mit Hilfe von $AlCl_3$.

Analog verläuft die Umsetzung mit Dihydroacridin, aber das dabei entstehende 1,3-Dioxo-2-benzyl-2,3-dihydro-1H,7H-pyrido[3,2,1-*kl*]-acridin I (82% d. Th.) läßt sich nach der $AlCl_3$-Methode nicht entbenzylieren.

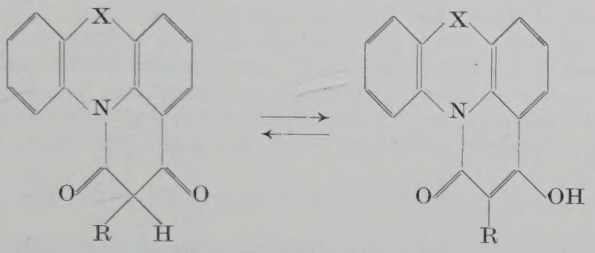
Das Grundsystem II kann jedoch aus 9,10-Dihydroacridin, Malonsäure und $POCl_3$ in Naphthalin erhalten werden (63% d. Th.). Dieses Direktverfahren hat sich schon in anderen Fällen[2, 3] gut bewährt. Phenoxazin zeigt sich dem *Bzm.*-Ester gegenüber wenig reaktiv (47% d. Th.), während Iminodibenzyl (10,11-Dihydro-5H-dibenzo[*bf*]-azepin) glatt zu IV (75—88% d. Th.) kondensiert. Auch die Entbenzylierung von IV zu V (mit $AlCl_3$ in Phenol) geht leicht vor sich (90% d. Th.). Der an

[1] Schweizer Priorität vom 9. 6. 1959.

[2] Mh. Chem. **92**, 809 (1961).

[3] *E. Ziegler* und *K. Gelfert*, Mh. Chem. **90**, 822 (1959).

Stelle des *Bzm.*-Ester verwendbare, aber wenig reaktive Phenolester der Benzylmalonsäure reagiert mit Iminodibenzyl relativ schwer zu IV (29% d. Th.). Der Grundkörper V löst sich, wie alle analog gebauten Verbindungen, in verd. Lauge, kuppelt mit Benzoldiazoniumchlorid zu VI und gibt mit Formaldehyd die entsprechende Bis-Methylenverbindung.



I: X = CH_2, R = $CH_2C_6H_5$
II: X = CH_2, R = H
III: X = O, R = $CH_2C_6H_5$
IV: X = $CH_2 \cdot CH_2$, R = $CH_2C_6H_5$
V: X = $CH_2 \cdot CH_2$, R = H
VI: X = $CH_2 \cdot CH_2$, R = $N{:}N \cdot C_6H_5$
VII: X = $CH_2 \cdot CH_2$, R = C_4H_9
VIII: X = CH=CH, R = $CH_2C_6H_5$

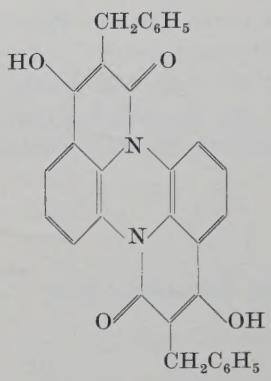
Hinsichtlich seiner Reaktivität fällt das 2,3:6,7-Dibenzazepin, das mit *Bzm.*-Ester kein definiertes Produkt gibt, aus der Reihe. Nach dem Direktverfahren kann wohl aus Dibenzazepin, Benzylmalonsäure und $POCl_3$ in Naphthalin das Benzylmalonyldibenzazepin VIII (28% d. Th.) erhalten, aber dieses dann nicht entbenzyliert werden. Als Nebenprodukt tritt hierbei das neutrale Amid der Benzylmalonsäure mit Dibenzazepin auf. Die unsubstituierte Malonsäure gibt dagegen nur das entsprechende Säureamid, der Grundkörper wird auch nicht in Spuren erhalten.

Nach Untersuchungen von *R. Huisgen, E. Luschtuvka* und *F. Bayerlein*[4] scheint das tricyclische Dibenzazepin „durchgebogen", wobei Äthylenbrücke und Stickstoff aus der Ebene der C-Atome 2,3,6 und 7 nach der gleichen Seite herausragen. Eine Substitution am N soll sogar noch eine stärkere Abweichung von der Coplanarität zur Folge haben. Das Zutreffen dieser Aussagen könnte u. a. die Ursache für das reaktionsträge Verhalten des Dibenzazepins gegenüber Malonsäure sein.

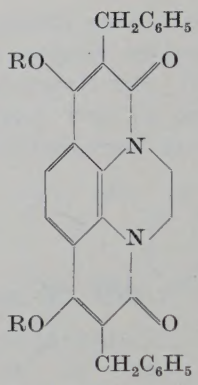
Eine doppelte Umsetzung erfolgt am 9,10-Dihydrophenazin und Tetrahydro-chinoxalin. Im ersteren Falle bildet sich mit *Bzm.*-Ester das Dienol-1 · 9;5 · 10-bis-(benzylmalonyl)-9,10-dihydrophenazin[5] IX (42% d. Th.), im letzteren das Dienol-1 · 10;1 · 4-bis-(benzylmalonyl)-1,2,3,4-tetrahydro-chinoxalin[5] X (77,5% d. Th.).

[4] Chem. Ber. **93**, 392 (1960).

[5] Herrn Dr. *R. Ostertag*, Beilstein-Institut, Höchst, danken wir für die Hilfe bei der Aufstellung der Nomenklatur.

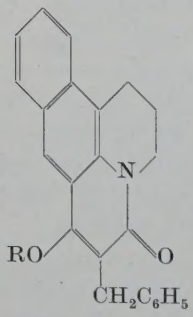


IX

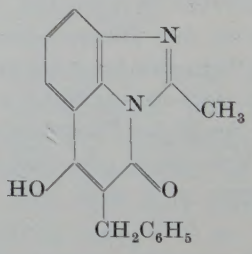


X: R = H
XI: R = OC·CH$_3$

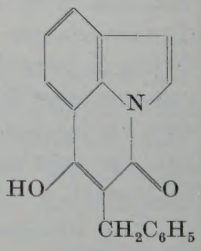
Gut verläuft auch die analoge Umsetzung mit Tetrahydrobenzochinolin zum 1-Benzylmalonyl-1,2,3,4-tetrahydro-5,6-benzochinolin XII (73% d. Th.), während 2-Methyl-benzimidazol und Indol mäßig bzw. nur in Spuren mit dem Ester reagieren. Ersteres gibt 1-Benzylmalonyl-2-methyl-benzimidazol XIV (35% d. Th.), letzteres 1-Benzylmalonyl-indol XV (5% d. Th.).



XII: R = H
XIII: R = OC·CH$_3$



XIV



XV

Bei der Umsetzung des Indols tritt als Nebenprodukt das Di-indolylamid der Benzylmalonsäure auf. Ob bei den Verbindungen IX—XV eine Entbenzylierung möglich ist, wurde bisher nicht untersucht.

Experimenteller Teil

1. *1,3-Dioxo-2-benzyl-2,3-dihydro-1 H,7 H-pyrido[3,2,1-kl]acridin I*

0,9 g 9,10-Dihydro-acridin und 2,4 g Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester werden 1 Stde. auf 250° erhitzt und die erkaltete Schmelze mit warmem Xylol behandelt, wobei I kristallin erstarrt. Aus Dioxan, Tetra-

chloräthan bzw. Nitrobenzol Plättchen vom Schmp. 250—252°. Ausb. 1,4 g. (82% d. Th.).

$C_{23}H_{17}NO_2$. Ber. C 81,39, H 5,05, N 4,13. Gef. C 81,05, H 5,03, N 4,48.

2. *1,3-Dioxo-2-benzyl-2,3-dihydro-1H,7H-pyrido[3,2,1-kl]acridin II*

20 g Dihydroacridin, 17,2 g Malonsäure und 80 g Naphthalin werden innig verrieben, dann mit 68 g $POCl_3$ versetzt und diese Mischung 1 Stde. auf 90° und schließlich noch 15 Min. auf etwa 105—108° erhitzt. Nach Zersetzen des Reaktionsgutes mit Eiswasser wird das Naphthalin mit Dampf abgetrieben, der Rückstand getrocknet, dann mit wenig Nitrobenzol angerieben und schließlich aus demselben Mittel nach Zugabe von Tierkohle kristallisiert. Ausb. 20 g (62,5% d. Th.). Aus Dioxan Stäbchen vom Schmelzpunkt 247°.

$C_{16}H_{11}NO_2$. Ber. C 77,04, H 4,45, N 5,64. Gef. C 77,05, H 4,50, N 5,74.

3. *1,3-Dioxo-2-benzyl-2,3-dihydro-1H-pyrido[3,2,1-kl]phenoxazin III*

4,5 g Phenoxazin werden mit 12 g *Bzm.*-Ester für 15 Min. auf 255° erhitzt und das Rohprodukt mit Benzol angerieben. Ausb. 4 g (47% d. Th.). Aus Eisessig, Tetrachloräthan oder Chlorbenzol Stäbchen vom Schmp. 226,5 bis 227,5°.

$C_{22}H_{15}NO_3$. Ber. C 77,40, H 4,42. Gef. C 77,39, H 4,70.

4. *4,5-Benzylmalonyl-iminodibenzyl IV*

a) 19,5 g Iminodibenzyl und 52,8 g *Bzm.*-Ester werden 1½ Stdn. lang unter Abdestillieren des entstehenden 2,4-Dichlorphenols auf 260—270° erhitzt. Nach Anreiben mit Aceton verbleiben 31,2 g IV (88,4% d. Th.). Aus Dioxan, Tetrachloräthan oder Nitrobenzol Plättchen vom Schmp. 253°.

$C_{24}H_{19}NO_2$. Ber. C 81,56, H 5,41. Gef. C 81,59, N 5,58.

b) 1,95 g Iminodibenzyl und 4,2 g Benzylmalonsäurediphenylester geben bei 250° nach 2 Stdn. nur 1 g an IV (29% d. Th.).

5. *4,5-Malonyl-iminodibenzyl V*

0,9 g der Verbindung IV werden mit 1,35 g $AlCl_3$ und 2 g Phenol 10 Min. auf 240° erhitzt. Die Schmelze wird zersetzt und das Rohprodukt mit kaltem Alkohol behandelt. Aus Nitrobenzol Balken vom Schmp. 289°.

$C_{17}H_{13}NO_2$. Ber. C 77,54, H 4,97. Gef. C 77,25, H 4,97.

6. *Benzolazo-4,5-malonyl-iminodibenzyl VI*

Bei der Kupplung von V mit Benzoldiazoniumchlorid fällt VI quantitativ an. Aus Dioxan Kristalle vom Schmp. 246°.

$C_{23}H_{17}N_3O_2$. Ber. C 75,18, H 4,66, N 11,54. Gef. C 75,56, H 4,62, N 11,27.

7. *Methylen-bis-(4,5-malonyl-iminodibenzyl)*

Eine Aufschlämmung von 0,7 g 4,5-Malonyl-iminodibenzyl V in 24 ml Äthanol wird mit 2 ml Formalin und einigen Tropfen konz. HCl versetzt und 15 Stdn. bei 50—80° sich selbst überlassen. Aus Xylol Balken vom Schmp. 321°. Ausb. 0,4 g (55% d. Th.).

$C_{35}H_{26}N_2O_4$. Ber. C 78,05, H 4,86, N 5,20. Gef. C 78,08, H 4,78, N 5,26.

8. *4,5-Butylmalonyl-iminodibenzyl VII*

0,97 g Iminodibenzyl werden mit 2,25 g Butylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester (dargestellt aus n-Butylmalonsäure, 2,4-Dichlorphenol und $POCl_3$ bei 100°) 2 Stdn. auf 250° erhitzt. Das amorphe Rohprodukt wird durch Anreiben mit Essigester zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0,5 g (31% d. Th.). Aus Trichloräthylen kurze Spieße vom Schmp. 194—195°.

$C_{21}H_{21}NO_2$. Ber. C 78,97, H 6,62, N 4,38. Gef. C 78,55, H 6,52, N 4,48.

9. *4,5-Benzylmalonyl-2,3:6,7-dibenzazepin VIII*

5,8 g Dibenzazepin werden mit 9,7 g Benzylmalonsäure und 20 g Naphthalin sowie mit 18,3 ml $POCl_3$ versetzt und 1 Stde. auf 100° erhitzt. Nach Entfernen des Naphthalins kristallisiert der Rückstand beim Anreiben mit wenig Äthanol. Aus Eisessig Kristalle, Rohausb. 3 g. Diese Kristallfraktion wird durch verd. Lauge in zwei Teile zerlegt, u. zw. in

a) 2,6 g in Lauge lösliches Produkt vom Schmp. 250° und der Konstitution VIII,

$C_{24}H_{17}NO_2$. Ber. C 82,03, H 4,88, N 3,99. Gef. C 81,65, H 4,87, N 4,05.

und b) 0,4 g in Lauge unlösliches Produkt. Dieses ist auf Grund der Analysenergebnisse das *Amid* der Benzylmalonsäure mit Dibenzazepin. Aus Eisessig rechteckige Platten vom Schmp. 285°.

$C_{38}H_{28}N_2O_2$. Ber. C 83,80, H 5,18, N 5,14. Gef. C 83,52, H 4,97, N 5,33.

Bei analogen Ansätzen mit Malonsäure selbst entsteht ein ebenfalls in Lauge unlösliches Produkt vom Schmp. 214°. Das *Amid* der Malonsäure mit Dibenzazepin läßt sich aus verd. Essigsäure, Butanol oder Xylol reinigen.

$C_{31}H_{22}N_2O_2$. Ber. C 81,93, H 4,88, N 6,16. Gef. C 81,73, H 4,87, N 5,98.

10. *Dienol-1,9:5,10-bis-(benzylmalonyl)-9,10-dihydrophenazin IX*

0,9 g 9,10-Dihydrophenazin werden mit 4,8 g *Bzm.*-Ester 20 Min. auf 220° erhitzt und nach dem Erkalten das Reaktionsgemisch mit wenig Alkohol und anschließend mit Benzol angerieben. Ausb. 1 g (42% d. Th.). Aus Tetrachloräthan bzw. Nitrobenzol Platten bis Nadeln (ineinander umwandelbar) vom Schmp. 293—295°.

$C_{32}H_{22}N_2O_4$. Ber. C 77,09, H 4,44, N 5,62. Gef. C 76,89, H 4,63, N 5,69.

11. *Dienol-1,10:1,4-bis-(benzylmalonyl)-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin X*

Tetrahydrochinoxalin wird mit *Bzm.*-Ester 30 Min. auf 250° erhitzt und dann die Reaktionsmasse mit Benzol angerieben. Aus Eisessig Prismen vom Schmp. 312°.

$C_{28}H_{22}N_2O_4$. Ber. C 74,65, H 4,92, N 6,22. Gef. C 74,73, H 4,88, N 6,07.

Das *Di-Acetat* XI kristallisiert aus Eisessig in Nadeln und schmilzt bei 267°.

$C_{32}H_{26}N_2O_6$. Ber. C 71,90, H 4,90, N 5,24. Gef. C 71,72, H 4,91, N 5,24.

12. *1-Benzylmalonyl-1,2,3,4-tetrahydro-5,6-benzochinolin XII*

Beim Umsatz von 4 g Tetrahydro-benzochinolin mit 10 g *Bzm.*-Ester entstehen nach 20 Min. bei 240° 3,5 g (73% d. Th.) an XII. Nach Anreiben des Rohproduktes mit Benzol kristallisiert man aus Eisessig um. Plättchen vom Schmp. 250°.

$C_{23}H_{19}NO_2$. Ber. C 80,91, H 5,61, N 4,10. Gef. C 80,60, H 5,70, N 4,01.

Das auf die übliche Art gewonnene *Acetat* XIII kristallisiert aus Alkohol in Nadeln und zeigt einen Schmp. von 182°.

$C_{25}H_{21}NO_3$. Ber. C 78,31, H 5,52, N 3,65. Gef. C 78,57, H 5,32, N 3,74.

13. *1-Benzylmalonyl-2-methyl-benzimidazol XIV*

0,65 g 2-Methyl-benzimidazol werden mit 2,4 g *Bzm.*-Ester 2 Stdn. auf 200° erhitzt. Die amorphe Masse kann durch Kochen mit Aceton kristallin erhalten und durch Anreiben mit Benzol weitgehend gereinigt werden. Ausb. 0,5 g (35% d. Th.). Aus Nitrobenzol Balken vom Schmp. 276—277°.

$C_{18}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 74,46, H 4,86. Gef. C 74,10, H 4,98.

14. *1-Benzylmalonyl-indol XV*

3,6 g Indol werden mit 7,2 g *Bzm.*-Ester 90 Min. auf 250° erhitzt. Das Rohprodukt versetzt man mit viel Benzol und läßt 36 Stdn. stehen. Ausb. 0,2 g (5% d. Th.). Aus Nitrobenzol bzw. Tetrachloräthan Spieße vom Schmp. 247—248°.

$C_{18}H_{13}NO_2$. Ber. C 78,52, H 4,76. Gef. C 78,16, H 4,98.

Bei kürzerer Reaktionszeit (35 Min.) entsteht als Nebenprodukt das in Lauge unlösliche *Benzylmalonsäureamid des Indols*. Aus Eisessig lange Balken vom Schmp. 246—247°.

$C_{26}H_{20}N_2O_2$. Ber. C 79,56, H 5,14. Gef. C 79,33, H 5,30.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der I. R. Geigy A. G. (Basel) durchgeführt, für die wir danken.

Zur Kenntnis cyclischer Acylale, 3. Mitt.:[1]

Zur Elektronenstruktur cyclischer Acylale

Von

O. E. Polansky

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Mai 1961)

Mit Hilfe der einfachen LCAO-MO-Methode werden die π-Elektronenstrukturen von cyclischen Acylalen der Methylenmalonsäure, Alkylester der Acrylsäure sowie derjenigen Anionen, die durch Angriff einer Anionenbase am β-C-Atom des α, β-ungesättigten Carbonylsystems entstehen, berechnet. An Hand der Ergebnisse wird die Titrierbarkeit der cyclischen Acylale der Methylenmalonsäure diskutiert.

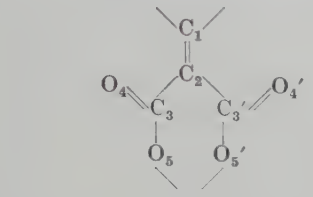
Die cyclischen Acylale einiger Malonsäuren, die keinen aktiven Wasserstoff enthalten (z. B. cyclische Acylale der Benzalmalonsäure), sind mit verschiedenen Basen direkt und reversibel titrierbar, die Dialkylester derselben Säuren jedoch nicht[1]. Zur Diskussion dieses unterschiedlichen Verhaltens war es wünschenswert erschienen, die Unterschiede in den π-Elektronenstrukturen dieser Verbindungen zu berücksichtigen. Aus diesem Grunde wurde die π-Elektronenstruktur der cyclischen Acylale der Methylenmalonsäure (Struktur I) und die desjenigen Anions (Struktur II) berechnet, das aus dem cyclischen Acylal durch den nucleophilen Angriff einer Base am β-C-Atom C 1 gebildet wird*. Zu Vergleichszwecken wurden ferner die π-Elektronenstrukturen der Acrylsäureester (Struktur III) und

[1] a) 1. Mitt.: *J. Swoboda, J. Derkosch* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **91**, 188 (1960).

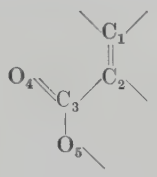
b) 2. Mitt.: *Gertrude Adametz, J. Swoboda* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **92**, 802 (1961).

* Da das C 1-Atom nicht mehr dem π-Elektronensystem des Anions angehört, ist es in Struktur II (bzw. IV) nicht berücksichtigt.

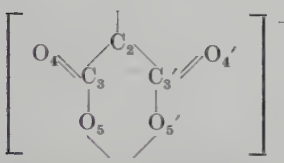
die des aus diesem auf gleichem Wege entstehenden Anions (Struktur IV) berechnet*.



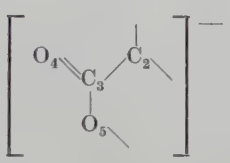
I



III



II



IV

Wie die Betrachtung eines Stäbchenmodells der cyclischen Acylale der Methylenmalonsäure lehrt, liegen die beiden COO-Gruppen und die C=C-Doppelbindung der Säure ziemlich gut in einer Ebene, aus der das die beiden COO-Gruppen verknüpfende C-Atom C_0 (sp^3-Hybrid) herausragt. Da dieses C-Atom C_0 nicht dem π-Elektronensystem der cyclischen Acylale zugehört, ist es in den Strukturen I und II nicht angegeben.

Zu den π-Elektronensystemen der Strukturen I, II, III und IV trägt jedes C-Atom und jedes Carbonyl-O-Atom je 1 π-Elektron, jedes Ester-O-Atom je 2 π-Elektronen bei. In den Anionen II und IV ist ferner das die Ladung bewirkende Elektron dem π-Elektronensystem zuzuzählen. Somit sind in den Strukturen I und II je 10, in den Strukturen III und IV je 6 π-Elektronen vorhanden.

Die Berechnung der π-Elektronenstrukturen erfolgte mittels der einfachen LCAO—MO-Methode[2]. Für die Carbonyl- bzw. Ester-O-Atome bzw. deren Bindungen zum C 3 wurden die von *B.* und *A. Pullman* angegebenen Werte[3] verwendet, nämlich:

Coulombintegral des Carbonyl-O ..... $\alpha_{O4} = \alpha + 1{,}2\,\beta$
Coulombintegral des Ester-O ..... $\alpha_{O5} = \alpha + 2{,}0\,\beta$
Resonanzintegral der C=O-Bindung..... $\beta_{C=O} = 2{,}0\,\beta$
Resonanzintegral der C—O— -Bindung ..... $\beta_{C-O-} = 0{,}9\,\beta$.

Die unter Benützung dieser Parameter auf üblichem Wege[2] erhaltenen Energieeigenwerte der π-Molekülorbitale (MO) sind in Abb. 1 dargestellt; ihre Zahlenwerte sind in Einheiten des Resonanzintegrals β in die Abbildung eingetragen. Die Koeffizienten c_{ik} der Linearkombination sind für die im Grundzustand doppelt besetzten MO in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die aus ihnen errechneten Netto-π-Elektronenladungen und die π-Bindungsordnungen sind durch die Moleküldiagramme der Abb. 2 wiedergegeben.

---

[2] *E. Hückel*, Z. Physik **70**, 240 (1931).

[3] Results of the Quantum Mechanical Calculations of the Electronic Structure of Biochemicals, Vol. I, University of Paris, Institut de Biologie Physico-chimique, Seite VI und VII.

Da die Strukturen I und II eine durch die Atome C 1, C 2 und C_0 gehende, auf die Ebene des Acylalringes senkrecht stehende Symmetrieebene besitzen, sind die Symmetrien der MO auf diese Ebene bezogen; sie sind in Abb. 1 und

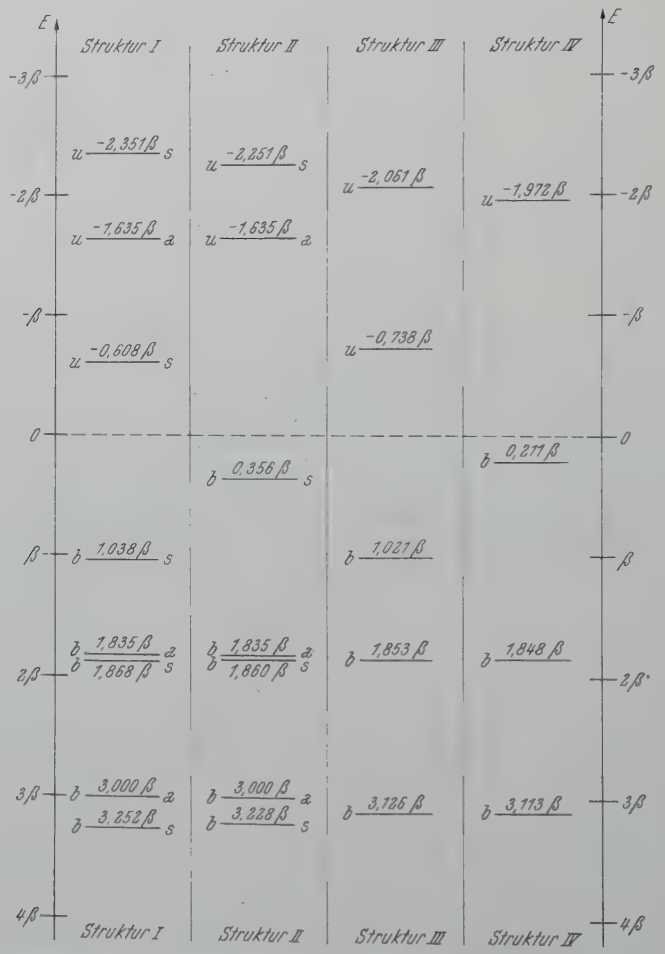


Abb. 1. Energieeigenwerte der Strukturen I, II, III und IV. Im Grundzustand doppelt besetzte Elektronenniveaus sind durch *b*, unbesetzte durch *u* gekennzeichnet. Die Symmetrie der MO der Strukturen I und II bezüglich der Symmetrieebene des Acylalringes ist durch *a* (= antisymmetrisch) bzw. *s* (= symmetrisch) gekennzeichnet

Tab. 1 angegeben. Hierbei steht **a** als Abkürzung für antisymmetrisch und **s** als solche für symmetrisch. Für antisymmetrische MO sind $c_{1k} = c_{2k} = 0$ und $c_{ik} = -c_{i'k}$ ($i = 3, 4, 5$), d. h. die erwähnte Symmetrieebene ist eine Knotenfläche des MO. Für symmetrische MO sind c_{1k} und c_{2k} von Null verschieden und $c_{ik} = +c_{i'k}$ ($i = 3, 4, 5$). Wegen Bestehens dieser Beziehungen konnte in Tab. 1 auf die Angabe der $c_{i'k}$ verzichtet werden.

Tabelle 1. Koeffizienten c_{ik} der Linearkombination der im Grundzustand doppelt besetzten Molekülorbitale

Struktur	Energieeigenwert ε_k in [β]	Symm.	c_{1k}	c_{2k}	c_{3k}	c_{4k}	c_{5k}
I	3,252	s	+ 0,090	+ 0,291	+ 0,429	+ 0,418	+ 0,308
	3,000	a	0	0	+ 0,405	+ 0,450	+ 0,365
	1,868	s	+ 0,075	+ 0,139	+ 0,093	+ 0,278	— 0,634
	1,835	a	0	0	+ 0,111	+ 0,349	— 0,605
	1,038	s	+ 0,628	+ 0,652	+ 0,024	— 0,300	— 0,011
II	3,228	s	—	+ 0,267	+ 0,430	+ 0,424	+ 0,315
	3,000	a	—	0	+ 0,405	+ 0,450	+ 0,365
	1,860	s	—	+ 0,105	+ 0,098	+ 0,297	— 0,630
	1,835	a	—	0	+ 0,111	+ 0,349	— 0,605
	0,356	s	—	+ 0,834	+ 0,148	— 0,352	— 0,081
III	3,126	—	+ 0,067	+ 0,211	+ 0,592	+ 0,614	+ 0,473
	1,853	—	+ 0,059	+ 0,109	+ 0,143	+ 0,439	— 0,878
	1,021	—	+ 0,664	+ 0,668	+ 0,028	— 0,315	— 0,026
IV	3,113	—	—	+ 0,190	+ 0,592	+ 0,619	+ 0,479
	1,848	—	—	+ 0,080	+ 0,148	+ 0,456	— 0,874
	0,211	—	—	+ 0,899	+ 0,190	— 0,384	— 0,090

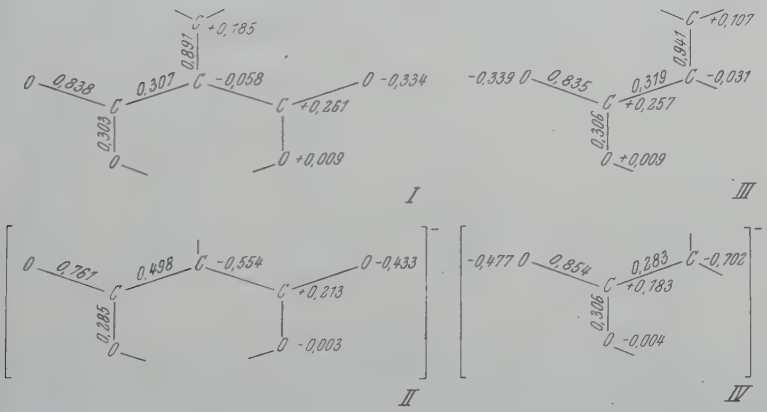


Abb. 2. Molekülдiagramm der Strukturen I, II, III und IV. Die horizontalen Zahlen geben die Netto-π-Elektronenladungen der betreffenden Atome die entlang der Bindungen geschriebenen Zahlen geben die π-Bindungsordnung der betreffenden Bindung an. Die Angaben für I und II sind symmetrisch zu ergänzen

In Tab. 2 sind die Gesamt-π-elektronenenergie E_π, die durchschnittliche Energie je π-Elektron ε_π sowie die Delokalisierungs-(Resonanz-)energie E_D und die durchschnittliche Delokalisierungsenergie je π-Elektron ε_D für den Grundzustand in Einheiten von β angegeben. Zur Berechnung der Delokalisierungsenergien wurden für ein π-Elektron, das

in einer der folgenden Bindungen streng lokalisiert ist, die folgenden Energien in Übereinstimmung mit den oben angegebenen Parametern benutzt:

C=C-Doppelbindung	1,000 β
C=O-Doppelbindung	2,688 β
Einsames Elektronenpaar am C-Atom ..	0,000 β
Einsames Elektronenpaar am Ester-O ...	2,000 β

Ferner enthält Tab. 2 auch die ersten Anregungsenergien δE_1 der π—π^*-Übergänge in Einheiten von β. Unter Zugrundelegung eines plausiblen Wertes für β von ca. 19 000 cm^{-1} bzw. 54 kcal/mol errechnen sich hieraus die ebenfalls in Tab. 2 angegebenen Wellenlängen λ_{max} der Absorptionsmaxima. Die bei verschiedenen cyclischen Acylalen der Malonsäure beobachteten Absorptionsmaxima[1b] stimmen mit den für die Strukturen I und II berechneten λ_{max} sehr gut überein. Die für die Strukturen III und IV berechneten λ_{max} fallen in jene Wellenlängenbereiche, innerhalb welcher bei einigen Acrylsäureestern und deren Derivaten Inflexionen (240—250 mμ bzw. 280—290 mμ) auftreten[4]; ob diese Inflexionen auf dieselben Übergänge zurückzuführen sind, die hier der Berechnung der λ_{max} zugrunde gelegt wurden, wäre gesondert zu untersuchen.

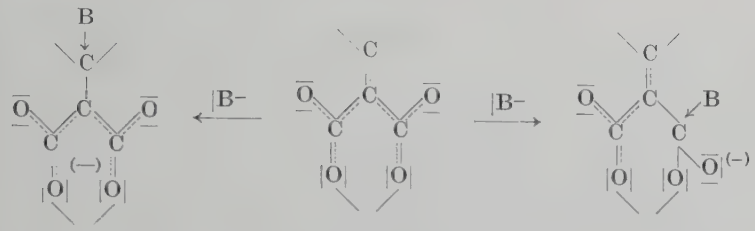
Tabelle 2. Energien und UV-Absorptionsmaxima

Struktur		I	II	III	IV
E_π	in [β].....	21,986	20,558	12,000	10,344
ε_π	in [β].....	2,199	2,056	2,000	1,724
E_D	in [β].....	1,234	1,806	0,624	0,968
ε_D	in [β].....	0,123	0,181	0,104	0,161
δE_1	in [β].....	1,646	1,991	1,759	2,183
	in [cm^{-1}]	31 274	37 829	33 421	41 477
λ_{ber}	in [mμ].....	320	264	299	241

Diskussion

Wie Abb. 2 zeigt, können nukleophile Reagentien mit Struktur I und III reagieren. Die Zentren des nukleophilen Angriffes werden die C-Atome sein, die eine positive π-Nettoladung besitzen; in beiden Strukturen sind dies die Carbonyl-C-Atome (C 3 und C 3′) und das β-C-Atom (C 1). Der Größe der positiven π-Nettoladung nach wäre zu erwarten, daß der Angriff am Carbonyl-C-Atom (C 3 bzw. C 3′) bevorzugt stattfindet. Ein derartiger Angriff, von I → III′ führend, ist aber energetisch viel ungünstiger als der von I → II′ führende Angriff des nukleophilen Reagens am β-C-Atom (C 1):

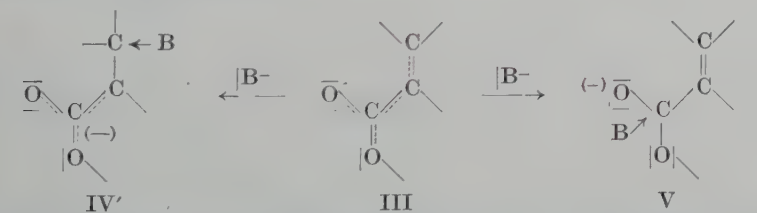
[4] *H. E. Ungnade* und *J. Ortega*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1565 (1951).



II′ I III′

Die Gesamt-π-Elektronenenergie von I beträgt 21,986 β (vgl. Tab. 2); die von II′ ist der von Struktur II gleich und beträgt 20,558 β, während die von III′ sich aus den π-Elektronenenergien von Struktur III und der beiden isolierten Sauerstoffatome (— O ·⁻ und das Ester-O) zusammensetzt zu 12,000 + 0,8 + 2,0 = 14,8 β. Beim Übergang von I → II′ ändert sich somit die π-Elektronenenergie um 1.428 β, beim Übergang von I → III′ um 7,186 β. Aus diesen Gründen kommt nur dem Angriff des nukleophilen Reagens am β-C-Atom (C 1) im Verlaufe der Titrationsreaktion Bedeutung zu. Daß sich cyclische Acylale, die keinen aktiven H enthalten, mit Basen titrieren lassen, ist somit als eine Basen—Antibasen-Reaktion zu interpretieren, in der das cyclische Acylal durch seine „partielle Elektronenlücke" (das ist die positive π-Nettoladung) am β-C-Atom als Antibase[5] reagiert; das Reaktionsprodukt ist daher wie in Formel VII der 2. Mitt. dieser Reihe zu formulieren.

Ähnliche Überlegungen treffen auch für den Umsatz der Struktur III mit nukleophilen Reagentien zu:



IV′ III V

Die Gesamt-π-Elektronenenergien betragen hier für III 12,0 β, für IV′ 10,344 β und für V 2,0 + 0,8 + 2,0 = 4,8 β. Die Änderungen der π-Elektronenenergien betragen daher für den Ablauf III → IV′ 1,656 β, für den von III → V aber 7,2 β.

Die Frage, warum sich cyclische Acylale der Methylenmalonsäuren, die keinen aktiven H besitzen, titrieren lassen, die entsprechenden Dialkylester aber nicht, ist nach dem oben Gesagten eine Frage der Basenakzeptorstärken der beiden Gruppen von Verbindungen. Der Vergleich der Strukturen I und III gibt hierfür eine qualitative Erklärung.

[5] *J. Bjerrum*, Acta chem. scand. **1**, 528 (1947); Angew. Chem. **63**, 527 (1951).

Die Atome des π-Elektronensystems der cyclischen Acylale der Methylenmalonsäuren sind durch den Ringschluß relativ starr miteinander verbunden. Da sie — wie eingangs erwähnt — wahrscheinlich eben angeordnet sind, trifft für sie die ideal ebene Struktur I weitgehend zu. In den Dialkylestern dieser Säuren sind die Estergruppen aber beweglich. Infolge der räumlichen gegenseitigen Behinderung der Ester-Alkylgruppen und der Abstoßung der Sauerstoffatome werden die Atome des π-Elektronensystems der Ester nicht eben angeordnet sein. Die Betrachtung von Stäbchen- und *Stuart*-Kalotten-modellen lassen vielmehr auf eine fast vollständige Entkopplung der einen und geringe Entkopplung der anderen Estergruppe schließen. Diese Verhältnisse in den Estern werden durch Struktur III einigermaßen beschrieben, da Struktur III ja auch als π-Elektronen-Teilstruktur einer Methylenmalonsäure angesehen werden kann, in der eine Estergruppe entkoppelt ist. Die geringere positive π-Nettoladung des β-C-Atoms (C 1) in Struktur III (+ 0,107) gegenüber derjenigen in Struktur I (+ 0,185), sowie der größere Unterschied der π-Elektronenenergien zwischen III und IV (1,656 β) als der zwischen I und II (1,428 β) erklären die größere Basenakzeptorstärke von I.

Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* danke ich die Anregung, diese Arbeit auszuführen, dem Theodor-Körner-Stiftungsfond die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, Frl. *G. Adametz* und Herrn Dr. *J. Swoboda* danke ich ferner wertvolle, anregende Diskussionen des hier behandelten Gegenstandes.

Die Reaktion von Alkyl- bzw. Arylsulfenylchloriden mit Cyclohexan

Von

E. Gutschik und V. Prey

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 28. April 1961)

Die Reaktion von Alkyl- bzw. Arylsulfenylchloriden mit Cyclohexan unter UV-Bestrahlung wird durch einen radikalischen Reaktionsmechanismus gedeutet.

Vor kurzem gelang es den Verfassern erstmalig, die Spaltung einer S—Cl-Bindung eines Sulfenylchlorides in Radikale R—S˙ und Cl˙ nachzuweisen[1].

Der Nachweis erfolgte am Trichlormethansulfenylchlorid (TMS) und es konnte eine neue Reaktion dieser Verbindung mit gesättigten Kohlenwasserstoffen mitgeteilt werden[2].

Es war nun interessant festzustellen, ob diese Reaktion auf TMS beschränkt ist, für dessen S—Cl-Bindung infolge der Nachbarschaft der Trichlormethylgruppe zweifellos etwas abweichende Verhältnisse gegeben erscheinen, oder ob auch andere Vertreter der Klasse der Sulfenylchloride dieser Umsetzung zugänglich sind.

Untersucht wurden Propan-, Butan-, Benzol-, p-Toluol-, 2-Nitrobenzol- und 2,4-Dinitrobenzolsulfenylchlorid (s. Tab. im Experim. Teil).

Daraus geht hervor, daß bei den Versuchen 1—4 unter Entwicklung von HCl die entsprechenden Disulfide gebildet werden.

Nimmt man die gebildete HCl-Menge als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit, so sieht man einen Unterschied zwischen Propan-, Butan- einerseits und Benzol-, p-Toluol-sulfenylchlorid andererseits. In allen Fällen ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit größer ais bei TMS.

---

[1] *V. Prey, E. Gutschik* und *H. Berbalk*, Mh. Chem. **90**, 551 (1959); **91**, 79 (1960).

[2] *V. Prey, E. Gutschik* und *H. Berbalk*, Mh. Chem. **91**, 556 (1960).

Versuch Nr. 8 zeigt, daß eine starke Verdünnung mit Benzol die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflußt. Im Gegensatz dazu tritt bei den nitrierten aromatischen Sulfenylchloriden (Versuch Nr. 6, 7) unter diesen Bedingungen fast keine Reaktion ein.

Ein Beweis, daß tatsächlich ein Reaktionsmechanismus radikalischer Art vorliegt, ist, daß die Reaktion im Falle des p-Toluolsulfenylchlorids in Anwesenheit von NO als Radikalfänger (Versuch Nr. 5) wie erwartet eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt. Die Menge der abgespaltenen HCl gegenüber dem sonst unter gleichen Bedingungen mit Stickstoff als Schutzgas durchgeführten Versuch Nr. 4 ist nach 3 Stunden von 96,8% d. Th. auf 69,1% d. Th., nach 6 Stunden von 106,2% d. Th. auf 85,8% d. Th. gesunken.

Es ist nun bekannt, daß die S—Cl-Bindung, bedingt durch die größere Elektronenaffinität des Schwefels gegenüber Chlor, in den Sulfenylchloriden Polarität zeigt. Diese geben daher eine Reihe Reaktionen nach einem ionoiden Reaktionsmechanismus, z. B. Umsetzung mit aktivem Wasserstoff von Alkoholen, Mercaptanen, Aminen usw.

Besonders bei nitrierten aromatischen Sulfenylchloriden scheint diese Polarisierung der S—Cl-Bindung stark ausgeprägt. Diese Sulfenylchloride werden sogar als Reagenzien zum Nachweis der oben angeführten Verbindungen verwendet[3]:

Die Polarisierung der S—Cl-Bindung der Sulfenylchloride (in Richtung auf Chlor-Anionen und Alkyl- bzw. Arylmercaptokationen) kann durch verschiedene Alkyl- bzw. Arylreste am Schwefelatom verstärkt oder abgeschwächt und damit die Tendenz zur homolytischen Spaltung jeweils im entgegengesetzten Sinne beeinflußt werden.

0)	$ClSR_1$	$\xrightarrow{h\nu}$ $^{\cdot}Cl + {}^{\cdot}SR_1$	
a)	$RH + {}^{\cdot}Cl$	$\longrightarrow HCl + {}^{\cdot}R$	Startreaktion
b)	$R^{\cdot} + ClSR_1$	$\longrightarrow RCl + {}^{\cdot}SR_1$	Kette
	$RH + {}^{\cdot}SR_1$	$\longrightarrow {}^{\cdot}R + HSR_1$	
c)	$HSR_1 + ClSR_1$	$\longrightarrow HCl + R_1—S—S—R_1$	
d)	$R^{\cdot} + {}^{\cdot}R$	$\longrightarrow R—R$	Abbruchreaktionen
	$Cl^{\cdot} + {}^{\cdot}Cl$	$\longrightarrow Cl—Cl$	
	$R^{\cdot} + {}^{\cdot}Cl$	$\longrightarrow R—Cl$	
	$R^{\cdot} + {}^{\cdot}SR_1$	$\longrightarrow RSR_1$	
	$Cl^{\cdot} + {}^{\cdot}SR_1$	$\longrightarrow ClSR_1$	
	$R_1S^{\cdot} + {}^{\cdot}SR_1$	$\longrightarrow R_1—S—S—R_1$	

$R = C_6H_{11}$ (cyclo)
$R_1 = C_3H_7^-$; $C_4H_9^-$;
$C_6H_5^-$; $C_7H_8^-$.

[3] *N. Kharash*, J. Chem. Educat. **33**, 585 (1956).

Im Einklang damit stehen die Versuchsergebnisse, aus denen hervorgeht, daß Arylreste im Falle des Benzol- oder p-Toluolsulfenylchlorids die homolytische Spaltung begünstigen, während mit Nitrogruppen substituierte Phenylkerne einen solchen Zerfall weitestgehend hemmen.

Wir möchten annehmen, daß unser für die Reaktion von TMS mit Cyclohexan aufgestelltes Schema auch hier vorgeschlagen werden kann.

Experimenteller Teil

Die Sulfenylchloride wurden durch Chlorierung der entsprechenden Disulfide bzw. Thiophenole erhalten: Propan- und Butansulfenylchlorid wurden nach *H. Brintzinger* und *M. Langheck*[4] aus Dipropyl- bzw. Dibutyldisulfid, Benzol- und p-Toluolsulfenylchlorid nach *H. Lechner*[5] aus Thiophenol und p-Thiokresol, 2-Nitrobenzolsulfenylchlorid aus 2,2′-Dinitrodiphenyldisulfid nach *M. H. Hubacher*[6] und 2,4-Dinitrobenzolsulfenylchlorid aus 2,2′,4,4′-Tetranitrodiphenyldisulfid nach *N. Kharash* und Mitarbeitern[7] dargestellt.

Die Sulfenylchloride wurden jeweils mit überschüssigem Cyclohexan (absolutiert über Na) in einem Uviolglaskolben mit eingeschmolzenem Gaseinleitungsrohr und eingeschliffenem Rückflußkühler mit einer UV-Lampe bestrahlt. Während der Operation wurde ein langsamer, trockener Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet, welcher gleichzeitig dazu diente, abgespaltene HCl verlustlos in eine nachgeschaltete Waschflasche mit p. a. Natronlauge überzuführen. In der Waschflüssigkeit wurde nach der jeweils unten angegebenen Zeit Cl′ argentometrisch bestimmt. Bei Versuch Nr. 5 wurde Stickstoff durch NO ersetzt. Ansonsten blieb die Versuchsdurchführung gleich.

Versuch Nr. 1

33 g (0,298 Mol) Propansulfenylchlorid wurden in der genannten Apparatur mit 25 g Cyclohexan vermischt und mit UV-Licht bestrahlt. Die abgespaltene HCl-Menge ist Tab. 1 zu entnehmen. Das Reaktionsgemisch ergab nach Abdestillieren der leichtflüchtigen Produkte 8,8 g (39,4% d. Th.) Dipropyldisulfid. Sdp.$_{766}$ = 192—194; n_D^{20} = 1,4981; Literatur: Sdp.$_{760}$ = = 192—193,5; n_D^{20} = 1,4976.

Die relativ geringe Disulfidausbeute erklärt sich durch Eintreten einer beträchtlichen Verharzung.

Versuch Nr. 2

27 g (0,218 Mol) Butansulfenylchlorid und 18,5 g Cyclohexan ergaben 11,3 g (58,2% d. Th.) Dibutyldisulfid; abgespaltene HCl s. Tab. Sdp.$_{11}$ = = 101—103° C, n_D^{20} = 1,4922; Lit.: Sdp.$_{10}$ = 101° C, n_D^{20} = 1,4926.

Auch hier trat Dunkelfärbung und starke Verharzung ein.

---

[4] *H. Brintzinger* und *M. Langenbeck*, Chem. Ber. **87**, 325 (1954).

[5] *H. Lechner, F. Holschneider, K. Köberle, W. Speer* und *P. Stöcklin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 409 (1925).

[6] *M. H. Hubacher*, Org. Synth., Coll. Vol II, 455 (1943).

[7] *N. Kharash, H. L. Wehrmeister* und *H. Tigermann*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1612 (1947).

Versuch Nr. 3

34 g (0,236 Mol) Benzolsulfenylchlorid und 20 g Cyclohexan wurden wie vorstehend bestrahlt. Es trat keine Dunkelfärbung ein; gemessene HCl-Mengen s. Tab. 1. Nach Abdestillieren von leichtflüchtigen Produkten (bis Wasserbadtemperatur bei 10 mm Hg) verblieb ein gelblich gefärbter Rückstand von 23,6 g. Durch Abpressen und Umkristallisieren wurden daraus 12,4 g (48,3% d. Th.) Diphenyldisulfid erhalten. Schmp.: 60—61° C; (Lit.: 59—60°, 60°, 61,5° C). Die Ausbeute ist zweifellos durch Abwandlung der Aufarbeitung steigerungsfähig, doch wurde in Anbetracht der Tatsache, daß dem Verfahren für die Herstellung dieses Produktes keinerlei Bedeutung zukommen kann, auf eine Bearbeitung dieses Gebietes verzichtet.

Versuch Nr. 4

40 g (0,252 Mol) p-Toluolsulfenylchlorid wurden mit 21 g Cyclohexan zur Reaktion gebracht. Aufarbeitung (wie Versuch Nr. 3) ergab nach Abpressen und Umkristallisieren 17,6 g (51,7% d. Th.) schmelzpunktreines Di-p, p'-tolyldisulfid (vgl. obige Anmerkung). Schmp. = 46° C; Lit.: 45—46; 45,2; 46; 48° C.

Versuch Nr. 5

Wiederholung von Versuch Nr. 4, wobei nur der Stickstoffstrom durch einen NO-Strom ersetzt wurde. NO wurde durch Zutropfen von H_2SO_4 zu einer Lösung von $NaNO_2$ und KJ gewonnen, mit konz. H_2SO_4 und 50proz. NaOH gewaschen und durch eine auf $-78°$ C gehaltene Kühlfalle geleitet. Die Ergebnisse sind der untenstehenden Tabelle zu entnehmen.

Die Aufarbeitung ergab nach entsprechender Reinigung 14,2 g (45,8% d. Th.) des Disulfides.

Versuch Nr. 6

19,0 g (0,1 Mol) 2-Nitrobenzolsulfenylchlorid und 20 g Cyclohexan wurden mit 120 ccm Benzol (absol.) vermischt (um eine klare Lösung zu erhalten, da das Sulfenylchlorid in Cyclohexan nur sehr geringfügig löslich ist).

Die abgespaltene HCl-Menge betrug nach 6 Stdn. erst 0,0018 Mol (3,6% d. Th.). Der Versuch wurde daher abgebrochen.

Versuch Nr. 7

23,5 g (0,1 Mol) 2,4-Dinitrobenzolsulfenylchlorid und 20 g Cyclohexan wurden mit 120 ccm Benzol (absol.) vermischt. Abgespaltene HCl-Menge nach 6 Stdn. 0,0016 Mol (3,2% d. Th.). Trotz der großen Verdünnung trat bei diesem Versuch nach ca. 8 Stunden eine, wenn auch nicht sehr heftige Explosion ein. Er wurde daher abgebrochen.

Versuch Nr. 8

15,8 g (0,1 Mol) p-Toluolsulfenylchlorid, 20 g Cyclohexan und 120 ccm Benzol (absol.) wurden vermischt und wie beschrieben bestrahlt. Die abgespaltene HCl-Menge betrug nach 3 Stdn. 0,048 Mol (96,0%), nach 6 Stdn. 0,052 Mol (104,0%). [Zum Vergleich: Bei Versuch Nr. 4 (ohne Benzol) nach 3 Stdn. 96,8%, nach 6 Stdn. 106,2%.]

Tabelle

Versuch Nr.	Eingesetztes Produkt	Menge g (Mol)	Abgespaltene HCl in Mol (% d. Th.) nach 3 Stdn.	6 Stdn.	12 Stdn.	theoret.	Disulfid in g (% d. Th.)
1	C_3H_7SCl	33,0	0,091	0,107	0,136	0,149	8,8
		(0,298)	(61,1)	(71,9)	(91,3)		39,4
2	C_4H_9SCl	27,0	0,0672	0,0796	0,0944	0,109	11,3
		(0,218)	(61,6)	(73,0)	(86,6)		(58,2)
3	C_6H_5SCl	34,0	0,108	0,116		0,118	12,4
		(0,236)	(91,6)	(99,1)			(48,3)
4	$CH_3C_6H_4SCl$	40,0	0,122	0,134		0,126	17,6
		(0,252)	(96,8)	(106,2)			(51,7)
5	$CH_3C_6H_4SCl$	40,0	0,087	0,108		0,126	14,2
		(0,252)	(69,1)	(85,8)			(45,8)
6	$NO_2C_6H_4SCl$	19,0		0,0018		0,050	
		(0,100)		(3,6)			
7	$(NO_2)_2C_6H_3SCl$	23,5		0,0016		0,050	
		(0,100)		(3,2)			

Herstellung von Metallcarbonylen über die Amalgame

Von

Peter Ettmayer und **Gerhard Jangg**

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Mai 1961)

Bei der destillativen Abtrennung von Quecksilber aus Nickel- bzw. Eisenamalgam bei niedrigen Temperaturen verbleiben feine Metallpulver, die mit Kohlenoxyd zu den Metallcarbonylen reagieren. Vergleichsversuche mit auf übliche Weise aus den Oxalaten durch Reduktion mit Wasserstoff erhaltenen Pulvern ergaben, daß das aus Nickelamalgam erschwelte Pulver dem aus Nickeloxalat gewonnenen in seiner Reaktivität bedeutend überlegen ist, Eisenpulver aus Amalgam aber langsamer reagiert als das aus dem Oxalat. Die geringere Kornfeinheit des „Amalgameisenpulvers" ist durch eine Alterung des Amalgams während der Schwelbehandlung, die ein Kornwachstum der in Quecksilber suspendierten Eisenteilchen zu Folge hat, zu erklären. Nickel dagegen wird besonders fein erhalten, da sich das Metall erst bei der Abtrennung des Quecksilbers aus den im Amalgam vorliegenden $NiHg_4$-Teilchen bildet.

Metallcarbonyle lassen sich auf verschiedene Weise darstellen. Häufig setzt man Kohlenoxyd direkt mit feinverteiltem Metall um, das üblicherweise durch Reduktion geeigneter Metallverbindungen gewonnen wird.

Besonders günstig scheint es, zur Herstellung der für die Carbonylierung benötigten Metallpulver von den Amalgamen auszugehen. Die Amalgame vieler Metalle, wie auch des Eisens und Nickels, stellen nämlich Suspensionen von kleinsten Teilchen in Quecksilber dar. Im Falle des Eisenamalgams sind Teilchen von α-Eisen[1] mit Korngrößen von 1—10 μ in Quecksilber suspendiert[2, 3]. Bei Nickelamalgam liegt Nickel

[1] *F. Lihl*, Z. Metallkde. **44**, 160 (1953).

[2] *M. Rabinowitsch* und *B. P. Zywotinsky*, Kolloid-Z. **52**, 31 (1930).

[3] *G. Jangg*, *E. Fitzer*, *O. Adlhart* und *H. Hohn*, Z. Metallkde. **49**, 11 (1958).

in Form von feinsten, suspendierten $NiHg_4$-Teilchen[1, 4] im Quecksilber vor. Wird das Quecksilber bei niedrigen Temperaturen abdestilliert, verbleibt ein feines Pulver oder ein hochporöser Metallschwamm, die sich durch große spezifische Oberflächen und höchste Reaktionsbereitschaft auszeichnen. Auch Nickelamalgam liefert den quecksilberfreien Schwamm, da die Nickel-Quecksilber-Verbindung schon bei relativ niedrigen Temperaturen zerfällt. Amalgame als Zwischenprodukte der Gewinnung von Carbonylen erscheinen darüber hinaus dadurch interessant, daß sich die des Eisens und Nickels sehr billig und einfach durch elektrolytische Abscheidung an Quecksilberkathoden herstellen lassen und auch die Aufarbeitung zu den feinen Metallpulvern ohne wesentlichen Aufwand gelingt.

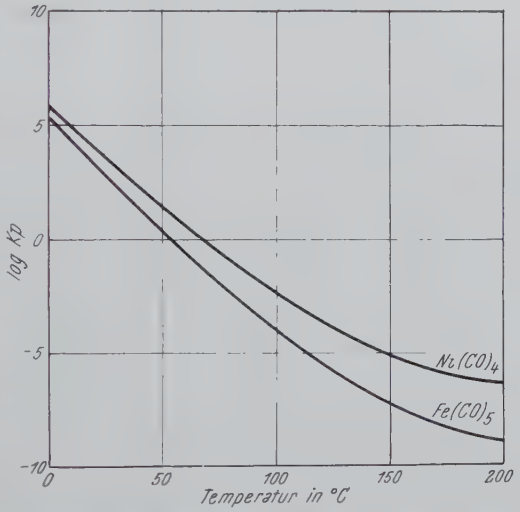


Abb. 1. Die Gleichgewichtskonstanten der Nickel- bzw. Eisencarbonylbildung in Abhängigkeit von der Temperatur

Erstaunlicherweise ist der Weg über die Amalgame zur Carbonylherstellung bisher fast nicht begangen worden. Lediglich ein älteres Patent[5], in dem aber alle näheren Angaben über Reaktionsbedingungen fehlen, behandelt diese Möglichkeit.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die direkte Vereinigung von Kohlenoxyd und den aus Amalgamen erhaltenen Metallpulvern. Um die Reaktionsfähigkeit der Amalgam-Schwelrückstände mit der von Metallpulvern anderer Provenienz zu vergleichen, wurden auch Nickel- und Eisenpulver, die durch Reduktion von Nickel- bzw. Eisenoxalat[6] erhalten wurden, unter gleichen Versuchsbedingungen carbonyliert. In allen Fällen wurde als Reaktionstemperatur 65° C gewählt. Bei dieser Temperatur besitzen einerseits, wie aus Abb. 1 zu ersehen, die Gleichgewichtskonstanten der Carbonylbildung noch günstige Werte, andererseits ist die Bildungsgeschwindigkeit schon genügend groß. Die Daten der Abb. 1 sind aus den von *Mittasch*[7] und anderen Forschern angege-

[4] *N. Katoh*, J. chem. Soc. Jap. **62**, 29 (1941).
[5] Cat. Research Corp., U. S. Pat. 1 975 076 (1. 12. 1932).
[6] *L. Vanino*, Handb. präparativ. Chemie, Bd. I, 3. Aufl., Stuttgart 1925.
[7] *A. Mittasch*, Z. Phys. Chemie **40**, 1 (1902).

benen Werten für die Bildungswärmen des $Ni(CO)_4$[8, 9] bzw. des $Fe(CO)_5$[10–12] errechnet.

Durchführung der Versuche

Herstellung der Amalgame

Nickel- und Eisenamalgam wurden auf übliche Weise[13] durch elektrolytische Abscheidung der Metalle an Quecksilber aus schwach angesäuerter Ni- bzw. Ferrosulfatlösung gewonnen. Es wurde mit Stromdichten von 0,1 A/cm² und mit Anoden aus Platinnetz gearbeitet. Bei der Elektrolyse des Eisens mußte, um anodische Oxydation der Ferroionen zu verhindern, ein Ton-Diaphragma eingesetzt werden.

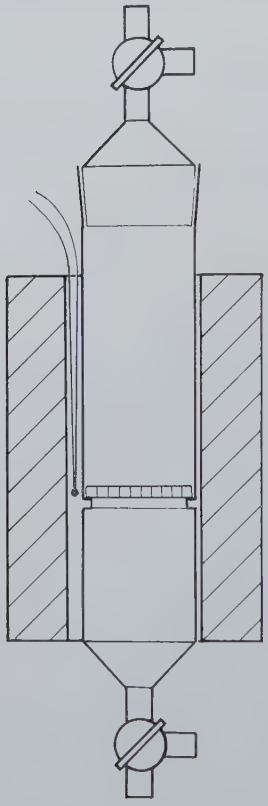


Abb. 2. Reaktionsgefäß

Versuchsanordnung

Um reproduzierbare und vor allem vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, mußte eine Versuchsanordnung gefunden werden, die es gestattete, unter völligem Ausschluß von Sauerstoff zu arbeiten, dessen Anwesenheit die Reaktionsfähigkeit der Metalloberflächen entscheidend vermindert. Das verwendete, einfache Reaktionsgefäß, das dieser Anforderung genügte (Abb. 2) besteht aus einem zylindrischen Rohr aus schwerschmelzbarem Glas, das sich unten trichterförmig verjüngt, während am oberen Teil ein eingeschliffener Stopfen aufsitzt. Etwa im unteren Drittel ist der Glaszylinder etwas eingezogen, auf dem Wulst sitzt eine Sinterplatte auf. Sobald das Amalgam bzw. Oxalat in das Reaktionsgefäß eingeführt ist, wird die im Glas befindliche Luft durch gereinigten Wasserstoff verdrängt. Nach Unterbrechung des Wasserstoffstromes wird evakuiert und der Reaktionsbehälter mit Hilfe eines Röhrenofens auf die gewünschte Temp. gebracht. Nach etwa 6 Stdn. ist alles Quecksilber aus den Amalgamen entfernt. Die Zersetzung der Oxalate erfolgt ganz analog, nur daß stets Wasserstoff mit Normaldruck übergeleitet wird. Die Aktivität der bei verschiedenen Schwel- bzw. Reduktionstemperaturen erhaltenen Pulver wurde dann durch die Bestimmung der Carbonylierungsgeschwindigkeit verglichen.

[8] *B. Zeyer*, Diss. T. H. München (1956).
[9] *B. L. Crawford* und *P. C. Cross*, J. chem. Phys. **6**, 525 (1938).
[10] *W. Hieber* und *A. Wörner*, Z. Elektrochem. **40**, 587 (1928).
[11] *H. Pichler* und *H. Walenda*, Brennstoffchem. **21**, 133 (1940).
[12] *A. Stoffel*, Z. anorg. Chem. **84**, 56 (1914).
[13] *N. M. Irvin* und *A. Smith-Russel*, J. chem. Soc. [London] **1932**, 891.

Carbonylierung

Nach Beendigung dieser Vorbereitungen wird zunächst das gesamte Leitungssystem unter Überbrückung des eigentlichen Reaktionsraumes zur Vertreibung von Luftresten ausreichend mit gereinigtem Kohlenoxyd gespült. Dann erst kann der Weg durch das Reaktionsgefäß freigegeben werden. Das Kohlenoxyd beginnt sofort mit dem Metallpulver zu reagieren. Nicht umgesetztes Gas strömt unten ab und nimmt das gebildete Carbonyl mit sich. Wegen des hohen Dampfdruckes der Carbonyle bei Zimmertemp. wurde auf eine Isolierung verzichtet. Statt dessen gelangt das Gasgemisch in Intensivwaschflaschen, die mit rauch. HNO_3 oder Bromwasser gefüllt sind, wo die Carbonyle zersetzt werden.

Durch Bestimmung des Metallgehaltes der Absorptionsflüssigkeit nach verschiedenen Zeiten kann der Verlauf der Carbonylierung ohne Schwierigkeiten verfolgt werden.

Ergebnisse der Carbonylierungsversuche

1. *Carbonylierung von Nickelpulver*

Nach *Vanino*[6] wird höchst aktives Nickelpulver aus dem Oxalat bei einer Reduktionstemp. von 350° C erhalten. Vergleicht man so hergestelltes Pulver hinsichtlich seiner Aktivität mit einem bei gleicher Temp. aus Amalgam erschwelten Nickelpulver, so kann man beim „Amalgamnickel" gegenüber dem „Oxalatnickel" eine wesentlich höhere Carbonylierungsgeschwindigkeit beobachten. Wie Tab. 1 lehrt, läßt sich die Bildungsgeschwindigkeit von Nickelcarbonyl noch stark erhöhen, wenn man die Temp. bei der Schwelung des Amalgams senkt. Die vollständige Abtrennung des Quecksilbers wird auch bei niedriger Temp. durch Anwendung von Vak. durchaus erreicht. Erst bei 200° C war es unter unseren Bedingungen (0,1 Torr) nicht mehr möglich, das Ni restlos von Quecksilber zu befreien. Dagegen läßt sich das Oxalat unter 300° C nicht mehr reduzieren.

Tab. 1 stellt die unter sonst gleichen Bedingungen beobachteten Carbonylbildungsgeschwindigkeiten für Amalgam- und Oxalatnickel in Abhängigkeit von der Schwel- bzw. Reduktionstemperatur einander gegenüber. Die Temp. während der Carbonylierung betrug stets 65° C, die Strömungsgeschwindigkeit des Kohlenoxydgases wurde auf 1.8 l/Stde. konstant gehalten.

Tabelle 1. Einfluß der Schwel- bzw. Reduktionstemperatur auf die Nickelcarbonylbildung

Temperatur °C	Bildungsgeschwindigkeit	
	aus Amalgamnickel g $Ni(CO)_4$/Stde.	aus Oxalatnickel g $Ni(CO)_4$/Stde.
250	0,610	—
300	0,410	0,061
350	0,115	0,027

Man erkennt, daß die Bildung der Carbonyle aus dem Amalgamnickel wesentlich gegenüber der aus Oxalatnickel begünstigt ist und daß sie rascher verläuft, wenn die Pulver bei niedrigerer Temp. gewonnen werden. Noch höhere Bildungsgeschwindigkeiten wären zu erwarten, wenn die Zersetzungstemp. der Nickel-Quecksilber-Verbindung durch Arbeiten im Hochvak. weiter herabgesetzt würde.

Die Beobachtung der Carbonylbildungsgeschwindigkeit über längere Zeiträume ließ weiter die interessante Tatsache erkennen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Reaktionsdauer abnimmt. Diese Erscheinung tritt sowohl beim Amalgamnickel als auch beim Oxalatnickel auf, doch ist die Abnahme beim Oxalatnickel viel stärker. Die Gegenüberstellung der Bildungsgeschwindigkeiten in Tab. 2 macht dies deutlich sichtbar.

Tabelle 2. Einfluß der Reaktionsdauer auf die Nickelcarbonylbildung

Schwel- bzw. Reduktionstemp.: 350° C; Carbonylierungstemp.: 65° C; Gasströmungsgeschwindigkeit: 1,8 l/Stde.

Reaktionsdauer Stdn.	Bildungsgeschwindigkeit aus Amalgamnickel		aus Oxalatnickel	
	g $Ni(CO)_4$/Stde.	Anfangsgeschwind. = 100	g $Ni(CO)_4$/Stde.	Anfangsgeschwind. = 100
0	0,115	100	0,027	100
8	0,109	95	0,027	100
14	0,106	92	0,024	89
21	0,107	93	0,019	71
45	0,100	87	0,0056	21
69	0,087	76	0,0020	7,4

Die beobachtete Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich deuten, wenn man annimmt, daß Sauerstoffspuren im Kohlenoxyd allmählich die Oberfläche des Nickelpulvers vergiften. Eine Stütze hierfür ist die Beobachtung, daß sich die Reaktionsfähigkeit von länger mit Kohlenoxyd behandeltem und inaktiv gewordenem Nickelpulver durch Überleiten von Wasserstoff bei 300° C wieder voll regenerieren läßt. Wenn man weiter annimmt, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Carbonyls in erster Linie von der aktiven Oberfläche des Nickels abhängt, findet auch die unterschiedliche Abnahme der Reaktionsfähigkeit von Amalgam- und Oxalatnickel eine einfache Deutung. Es ist einleuchtend, daß gleiche Sauerstoffmengen das Amalgamnickelpulver, das offenbar eine größere spezifische Oberfläche besitzt, da es schneller reagiert, verhältnismäßig weniger vergiften als die gleiche Menge Oxalatnickelpulver mit der geringeren spezif. Oberfläche.

Obwohl man hätte erwarten können, daß die Reaktivität der Metallpulver auch über längere Zeit erhalten bleibt, wenn man dem Kohlenoxyd Wasserstoff in geringer Menge beimischt, wurden bei entsprechenden Versuchen jedoch den Erwartungen widersprechende Ergebnisse erhalten. Sowohl beim Amalgamnickel als auch beim Oxalatnickel sind, wie Tab. 3 zeigt, die erreichten Bildungsgeschwindigkeiten bei Wasserstoffbeimengung um fast eine Zehnerpotenz geringer als bei reinem Kohlenoxyd. Die Wasserstoffbeimischung betrug nur 6.6 Vol%; eine Verschiebung des Gleichgewichtes der Carbonylbildungsreaktion durch Erniedrigung des Kohlenoxyd-Partialdruckes kann also nicht als Ursache der Verminderung der Bildungsgeschwindigkeit angesprochen werden. Bei Betrachtung von Tab. 3 fällt weiterhin auf, daß die Abnahme der Bildungsgeschwindigkeit durch Wasserstoffbeimischung bei Amalgamnickel und Oxalatnickel etwa gleich ist. Dies deutet darauf hin, daß Wasserstoff die Oberfläche des Nickelpulvers blockiert.

Tabelle 3. Einfluß von Wasserstoffbeimischung auf die Nickelcarbonylbildung

Schwel- bzw. Reduktionstemp. °C	Bildungsgeschwindigkeit in g $Ni(CO)_4$/Stde. aus Amalgamnickel		aus Oxalatnickel	
	ohne H_2-Beimischung	6,6 Vol% Wasserstoff beigemischt	ohne H_2-Beimischung	6,6 Vol% Wasserstoff beigemischt
250	0,610	0,062	—	—
300	0,410	0,045	0,061	0,008
350	0,115	0,018	0,027	0,005

2. *Carbonylierung von Eisenpulver*

Wie bei den Versuchen mit Nickelpulver wurde auch bei der Carbonylierung des Eisens die Bildungsgeschwindigkeit bei 65° C gemessen. Eingesetzt wurden wie bei Nickel Pulver, erhalten durch Schwelung aus Eisenamalgam und durch Reduktion von Eisenoxalat, wobei wie bei den vorstehend beschriebenen Versuchen die Schwel- bzw. Reduktionstemp. variiert wurden. Auf Grund thermodynamischer Daten war zu erwarten, daß die Ausbeuten an Eisencarbonyl unter sonst gleichen Bedingungen geringer sein werden als die bei der Umsetzung von Nickelpulver. Dies wurde auch durch die Versuche bestätigt. Tab. 4 enthält die beobachteten Bildungsgeschwindigkeiten als Funktion der Schwel- bzw. Reduktionstemperaturen.

Tabelle 4. Einfluß der Schwel- bzw. Reduktionstemperatur auf die Eisencarbonylbildung

Temperatur °C	Bildungsgeschwindigkeit in g $Fe(CO)_5$/Stde. aus Amalgameisen	aus Oxalateisen
250	0,006	—
300	0,005	0,060
350	0,003	0,047

Aus den in Tab. 4 gebrachten Versuchsergebnissen geht hervor, daß im Gegensatz zu den Versuchen mit Nickelpulver das aus Amalgam erschwelte Eisenpulver mit Kohlenoxyd wesentlich langsamer Eisenpentacarbonyl bildet als das durch Reduktion des Oxalates erhaltene. Dieses vorerst überraschende Ergebnis läßt sich jedoch deuten, wenn man sich die Erscheinungen vor Augen hält, die bei einer Wärmebehandlung von Eisenamalgam auftreten. Wie eingehende Untersuchungen von *Rabinowitsch* und *Zywotinsky*[2] erwiesen haben, kann schon bei Normaltemp. eine „Alterung" des Eisenamalgams beobachtet werden, die in einem Wachstum der suspendierten Eisenteilchen besteht. Temperaturerhöhung intensiviert diesen Alterungsprozeß noch außerordentlich[3] und führt damit zu einer bedeutenden Verminderung der spezifischen Oberfläche. Abb. 3, die die Kornverteilungen der Eisenpartikel in frisch bereitetem und bei 300° C getempertem Eisenamalgam einander gegenüberstellt, macht dieses Verhalten deutlich. Da diese Vorgänge selbstverständlich auch während des Schwelprozesses ablaufen, ist die geringe Aktivität des aus Amalgam erschwelten Eisenpulvers zu verstehen.

Nickel wird dagegen beim Schwelen feinstpulverig erhalten. Das Metall entsteht ja erst sekundär durch Zerfall der intermetallischen Verbindung $NiHg_4$; die Korngröße der Nickelteilchen ist somit unabhängig von der Größe der in Quecksilber suspendierten und natürlich auch alterungsfähigen $NiHg_4$-Teilchen. Eine nachträgliche Kornvergröberung der Nickelteilchen tritt wegen der Abwesenheit von flüssigem Quecksilber nicht mehr ein. Anschliffe von mit Gießharz verfestigten Schwelrückständen aus Nickel- und Eisenamalgam, die unter gleichen Bedingungen gewonnen wurden, zeigen sehr deutlich die unterschiedliche Kornfeinheit. Die hellen Gebiete der Aufnahmen stellen die Metallpartikel dar, der dunkle Hintergrund die Einbettmasse.

Die Korngröße der Kristallite des erschwelten Nickelpulvers (Abb. 4) beträgt durchschnittlich 1 μ; es sind keinerlei Sinterungserscheinungen zu erkennen. In Abb. 5 ist deutlich die schwammartige, stärker zusammengesintert erscheinende Struktur des Schwelrückstandes von Eisenamalgam sichtbar. Einzelne Teilchen, wie beim Nickelpulver, sind nicht mehr zu erkennen.

In Einklang mit der Vorstellung, daß Amalgameisen wenig aktive Oberfläche besitzt, steht auch die Tatsache, daß die Bildungsgeschwindigkeit von Eisencarbonyl aus Amalgameisen mit der Reaktionsdauer rasch abnimmt, und zwar wesentlich schneller als bei dem Versuch der Nickelcarbonylierung. Tab. 5, welche die Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit der Carbonyle von der Reaktionsdauer angibt, ermöglicht den Vergleich durch die Umrechnung der jeweiligen Geschwindigkeit auf Prozente der Anfangsgeschwindigkeit.

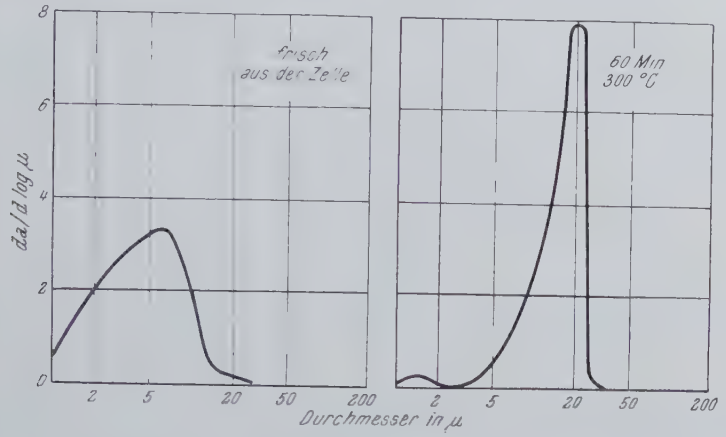


Abb. 3. Kornverteilung der Eisenteilchen in frischem und getempertem Eisenamalgam

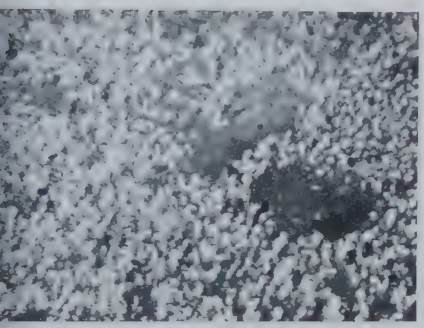


Abb. 4

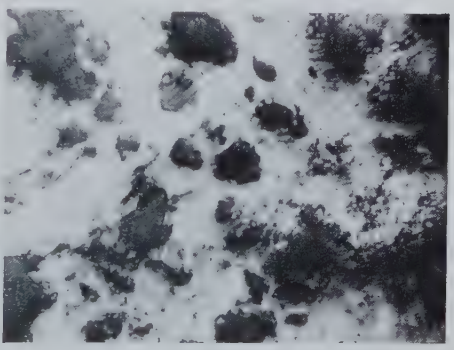


Abb. 5

Abb. 4. Schliffbild des Schwelrückstandes von Nickelamalgam. Geschwelt bei 300° C (×400)
Abb. 5. Schliffbild des Schwelrückstandes von Eisenamalgam. Geschwelt bei 300° C (×400)

Tabelle 5. Einfluß der Reaktionsdauer auf die Carbonylbildung aus den aus Amalgamen erschwelten Metallen

Reaktionsdauer, Stdn.	Bildungsgeschwindigkeit aus Amalgameisen		aus Amalgamnickel	
	g $Fe(CO)_5$/Stde.	Anfangsgeschwind. = 100	g $Ni(CO)_4$/Stde.	Anfangsgeschwind. = 100
0	0,0056	100	0,115	100
8	0,0045	80	0,109	95
14	0,0039	69	0,106	92
21	0,0034	60	0,107	93
45	0,0025	45	0,100	87
69	0,0019	34	0,087	76

Wie bei der Carbonylierung von Nickelpulver wird auch bei der Umsetzung von Oxalateisenpulver die Bildungsgeschwindigkeit durch Zumischen von 10 Vol% Wasserstoff zum Kohlenoxyd vermindert. Doch ist die Herabsetzung beim Eisen (Tab. 6) wesentlich geringer als beim Nickel (Tab. 3).

Tabelle 6. Einfluß der Wasserstoffbeimischung auf die Eisencarbonylbildung

Schweltemp. °C	Bildungsgeschwindigkeit in g $Fe(CO)_5$/Stde.	
	ohne Wasserstoffbeimischung	10 Vol% Wasserstoff beigemischt
300	0,050	0,032
350	0,033	0,025

Diese Tatsache weist wieder darauf hin, daß die Hemmung der Carbonylbildung durch Adsorption von Wasserstoff an der Metalloberfläche bedingt ist. Nickel adsorbiert bekanntlich viel stärker als Eisen, worauf schon die Wirksamkeit des Nickels als Hydrierungskatalysator hinweist[14].

Als wichtigstes Ergebnis der hier beschriebenen Versuche kann ausgesagt werden, daß die aus Amalgamen bei niedrigen Temperaturen erschwelten Nickel- bzw. Eisenpulver außerordentlich großoberflächig und aktiv sind. Sie sind zum Teil in ihrer Reaktivität den aktivsten nach anderen Methoden herstellbaren Pulvern überlegen. Besonders Nickelpulver, das bei der Entfernung des Quecksilbers durch Zerfall der Nickel-Quecksilber-Verbindung entsteht, weist günstige Eigenschaften auf. Bei der Herstellung von Eisenpulver aus dem Amalgam, das eine Suspension von elementaren Eisenteilchen in Quecksilber darstellt, wird die Gesamtoberfläche durch einen Alterungsprozeß während der Schwelbehandlung vermindert. Die hohe Reaktionsfähigkeit der aus den Amalgamen erschwelten Metallpulver läßt sie allgemein als Ausgangsprodukte für die Gewinnung verschiedener, sonst schwer erhältlicher Metallverbindungen sowie als Katalysatoren besonders geeignet erscheinen.

[14] *G. M. Schwab*, Handb. Katalyse, Bd. III u. IV (1943).

Untersuchungen im System Niob—Molybdän—Kohlenstoff

Von

E. Rudy, F. Benesovsky und **K. Sedlatschek**

Aus der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Mai 1961)

An Hand von druckgesinterten, vakuumgeglühten und lichtbogengeschmolzenen Legierungen wurde der Dreistoff Niob—Molybdän—Kohlenstoff röntgenographisch und metallographisch untersucht und eine Aufteilung der Phasenfelder bei 1900 bzw. 1500° vorgenommen.

Die in den Randsystemen Niob—Kohlenstoff und Molybdän—Kohlenstoff auftretenden Phasen wurden bestätigt. Die Existenz der früher beschriebenen hexagonalen γ'-MoC-Phase wird bestätigt, doch weist sie einen Kohlenstoffdefekt auf und entspricht der Formel Mo_3C_2. Der Homogenitätsbereich der B 1-Phase erstreckt sich von NbC bis rund 70 Mol% Mo_3C_2 ($a = 4{,}30$ Å), in Schmelzproben bis 97 Mol% Mo_3C_2 ($a = 4{,}272$ Å). Mo_2C vermag rund 30 Mol% Nb_2C aufzunehmen, während umgekehrt fast keine Löslichkeit besteht. Die Mischphasenbildung von Nb_2C und Mo_2C wird durch das Gleichgewicht B 1-Mk—Metall-Mk unterbrochen.

Aus dem Konodenverlauf werden für die freie Bildungsenergie von MoC_{1-x} (Mo_3C_2) Werte zwischen 6 und 9 kCal/Mol (1850° C) errechnet. Auf Grund weiterer thermodynamischer Überlegungen werden Voraussagen für andere Carbidsysteme gemacht.

Niob—Molybdän-Legierungen finden als hochwarmfeste Werkstoffe steigendes Interesse in der Hochtemperaturtechnik. Der hohe Schmelzpunkt und verhältnismäßig geringe Neutroneneinfangquerschnitte ließen das Molybdän als Konstruktionswerkstoff, beispielsweise in Form von Rohren, in gasgekühlten, graphitmoderierten Hochtemperaturreaktoren aussichtsreich erscheinen. Ein Nachteil von Molybdän liegt in seiner Empfindlichkeit gegen Kohlenstoff bei höheren Temperaturen, wobei Carbidbildung und Versprödung eintritt. Untersuchungen zeigten, daß die Aufkohlung

von Niob und Tantal viel langsamer erfolgt; dies mag mit der kleinen Beweglichkeit des Kohlenstoffs in dem sehr hochschmelzenden NbC bzw. TaC zusammenhängen. Durch Legieren des Molybdäns mit Niob — Tantal scheidet wegen des zu hohen Einfangquerschnittes aus — und durch Aufbringen von Schichten aus Niob hätte man die Möglichkeit, die Aufkohlung durch den umgebenden Graphit zu verzögern. Es war daher von Interesse, die in dem System Niob—Molybdän—Kohlenstoff auftretenden Phasengleichgewichte zu studieren. Auf Grund der bereits bekannten vollständigen Mischbarkeit von Niob mit Molybdän und des ausgedehnten Bereiches der B 1-Phase sowie wegen der großen Unterschiede in den Bildungsenergien war mit einer günstigen Lösung für das oben geschilderte Problem zu rechnen.

Die Randsysteme Niob—Kohlenstoff[1–4], Molybdän—Kohlenstoff[5] und Niob—Molybdän[6, 7] sind gut bekannt[8]. Im System Niob—Kohlenstoff existieren auf Grund älterer Angaben[8] und insbesondere auf Grund der sehr eingehenden Arbeiten von *G. Brauer* und Mitarbeitern[1–3] die Phasen Nb_2C (hexagonal, L′ 3, Bereich von 27,5 bis 33 At% C) und NbC (kubisch flz., B 1, Bereich von 41,1 bis 48 At% C) sowie eine bei 40 At% C liegende Phase ζ ($\sim Nb_3C_2$), die nur bei hohen Temperaturen stabil ist, deren Struktur jedoch noch nicht geklärt werden konnte. Eine analoge Phase existiert übrigens auch im System Tantal—Kohlenstoff[9] und scheint dort höhere Stabilität zu besitzen.

Das Randsystem Molybdän—Kohlenstoff ist von zahlreichen Autoren eingehend untersucht worden[8]. Ein Zustandsschaubild ist von *W. P. Sykes, K. R. van Horn* und *C. M. Tucker*[5] aufgestellt worden, in dem allerdings nur die sich peritektisch bildende Verbindung Mo_2C (hexagonal, L′ 3) und eine höher kohlenstoffhaltige Verbindung unbekannter Struktur angegeben sind. In zahlreichen älteren Arbeiten wird auch ein Carbid MoC beschrieben, ohne daß dessen Einheitlichkeit und Struktur geklärt werden konnte. *W. Dawihl*[10] will ein MoC in WC—MoC-Mischkristallen stabili-

[1] *G. Brauer, H. Renner* und *J. Wernet*: Z. anorg. allg. Chem. **277**, 249 (1954).

[2] *G. Brauer* und *R. Lesser*: Z. Metallkde. **50**, 8 (1959).

[3] *G. Brauer* und *R. Lesser*: Z. Metallkde. **50**, 487 (1959).

[4] *M. L. Pochon, C. R. McKinsey, R. A. Perkins* und *W. D. Forgeng*: Reactive Metals, New York 1959, Vol. 2, S. 327.

[5] *W. P. Sykes, K. R. van Horn* und *C. M. Tucker*: Amer. Inst. Min. Met. Engng. Techn. Publ. No. 647 (1935).

[6] *H. Bückle*: Z. Metallkde. **37**, 53 (1946).

[7] *H. Braun, K. Sedlatschek* und *B. F. Kieffer*: Planseeber. Pulvermetallurgie **8**, 58 (1960).

[8] Vgl. die Literaturzusammenstellung bei *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Hartstoffe, Springer-Verlag Wien, demnächst.

[9] *G. Brauer* und *R. Lesser*: Z. Metallkde. **50**, 512 (1959).

[10] *W. Dawihl*: Z. anorg. allg. Chem. **262**, 212 (1950).

siert haben und *H. Nowotny* und *R. Kieffer*[11] fanden das MoC in abgeschreckten Mo—C-Schmelzen. Für eine B 1-artige Unterzelle wurde ein Parameter von 4.27 Å angegeben. Die Struktur dieses Carbides, mit γ'-MoC bezeichnet, ist später von *H. Nowotny* und Mitarbeitern[12] als eine dazu verwandte hexagonale Zelle bestimmt worden (D_{6h}^4-Typ, $a = 3{,}00$ kX · E., $c = 14{,}58$ kX · E.). Dieser Befund konnte von *H. J. Albert* und *J. T. Norton*[13] sowie von *K. Kuo* und *G. Hägg*[14] bestätigt werden. Niob und Molybdän bilden eine lückenlose Mischreihe[6, 7].

Im Dreistoff Niob—Molybdän—Kohlenstoff existieren lediglich Angaben über den Schnitt NbC—Mo_2C[15, 16]. Danach löst NbC temperaturabhängig bis zu 90 Mol% Mo_2C (2600° C). Umgekehrt ist die Löslichkeit von NbC in Mo_2C gering.

Eigene Untersuchungen

Als Ausgangsmaterial dienten Niobpulver (H. C. Starck, Goslar, 98% Nb, 0.8% Ta, 0.3% Fe, Spuren Oxyd, $a = 3{,}305$ Å), Molybdänpulver (Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol, 99.95% Mo, $a = 3{,}147$ Å), und Ruß reinst (Degussa, Frankfurt/Main).

Zur Herstellung der Legierungen wurden die gut gemischten Ansätze aus den Komponenten bei Temperaturen von 1900 bis 2500° druckgesintert. Die bereits ziemlich dichten Preßlinge wurden sorgfältig von anhaftendem Graphit befreit und anschließend in einem Hochvakuum-Wolframrohrofen bei 1900° (10^{-5} Torr) 20 bzw. 30 Stdn. homogenisierend geglüht.

Obwohl die Temperatur im Ofen nach dem Ausschalten innerhalb einer Minute von 1900° auf rund 1000° fiel, war für Legierungen auf dem Schnitt NbC-„MoC" die Abkühlungsgeschwindigkeit nicht ausreichend und Entmischungseffekte waren röntgenographisch zu beobachten. Im allgemeinen jedoch war die Gleichgewichtseinstellung gut und die Röntgenreflexe scharf. Zur Festlegung der Phasengleichgewichte bei tieferen Temperaturen wurden sämtliche Proben 40 Stdn. bei 1500° nachgeglüht. Ein Teil der Legierungen wurde im Lichtbogen niedergeschmolzen und abgeschreckt.

Die Untersuchung der Legierungen erfolgte größtenteils durch Pulveraufnahmen mit Cu-Kα-Strahlung; einige der Schmelzproben wurden auch metallographisch geprüft.

Ergebnisse

System Molybdän—Kohlenstoff

Der Parameter von Molybdän in kohlenstoffhaltigen Legierungen war mit $a = 3{,}148$ Å nur wenig von dem des Reinmolybdäns verschieden.

[11] *H. Nowotny* und *R. Kieffer*: Z. anorg. allg. Chem. **267**, 261 (1952).
[12] *H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*: Mh. Chem. **85**, 255 (1954).
[13] *H. J. Albert* und *J. T. Norton*: Planseeber. Pulvermetallurgie **4**, 2 (1956).
[14] *K. Kuo* und *G. Hägg*: Nature [London] **170**, 245 (1952); J. Iron Steel Inst. **173**, 363 (1953).
[15] *H. Nowotny* und *R. Kieffer*: Metallforsch. **2**, 257 (1947).
[16] *J. S. Umanski*: Izv. Sekt. Fiz. Chim. Anal. (**1943**) 127.

Tabelle 1. Strukturangaben über Molybdäncarbide

Phase	Struktur	Gitterparameter Å					
		Literaturwerte			Eigene Werte		
		a		c	a		c
Mo_2C	hexagonal L'3-Typ	3,000—3,012		4,732—4,735[15, 18]	2,997—3,012		4,727—4,736
„MoC"	hexagonal D_{6h}^4	3,006		15,62[12]	3,013		14,64

Tabelle 2. Strukturangaben über Niobcarbide

Phase	Struktur	Gitterparameter Å					
		Literaturwerte			Eigene Werte		
		a		c	a		c
Nb_2C	hexagonal L'3-Typ	3,119—3,128		4,957—4,974[2]	3,116—3,124		4,958—4,968
NbC	kubisch B 1-Typ	4,430—4,471		—	4,430—4,470		—

Die Löslichkeit von Kohlenstoff in Molybdän ist klein, was mit Literaturangaben übereinstimmt[17]. Die Gitterparameter der weiteren Carbidphasen sind im Vergleich mit Literaturangaben in Tab. 1 zusammengestellt.

Nach den Befunden an sorgfältig erschmolzenen und mehrfach analysierten Proben gelangt man zu dem Schluß, daß die Kristallart γ'-MoC[11, 12] nur im Gebiet bei 40 At% C auftritt, so daß ihr die Formel Mo_3C_2 zukommt*.

System Niob—Kohlenstoff

Als Gitterparameter in einer Nb_2C—Nb-enthaltenden Legierung wurde innerhalb der Fehlergrenzen der gleiche Wert wie beim Ausgangspulver gefunden, allerdings hatte das von uns verwendete Niob nicht den hohen Reinheitsgrad wie das *Brauer*sche Metall.

Der Befund von *G. Brauer*[2], daß Niob nur wenig Kohlenstoff aufnimmt, konnte also bestätigt werden; in Tab. 2 sind die Gitterparameter der beobachteten Niobcarbidphasen den Literaturwerten gegenübergestellt.

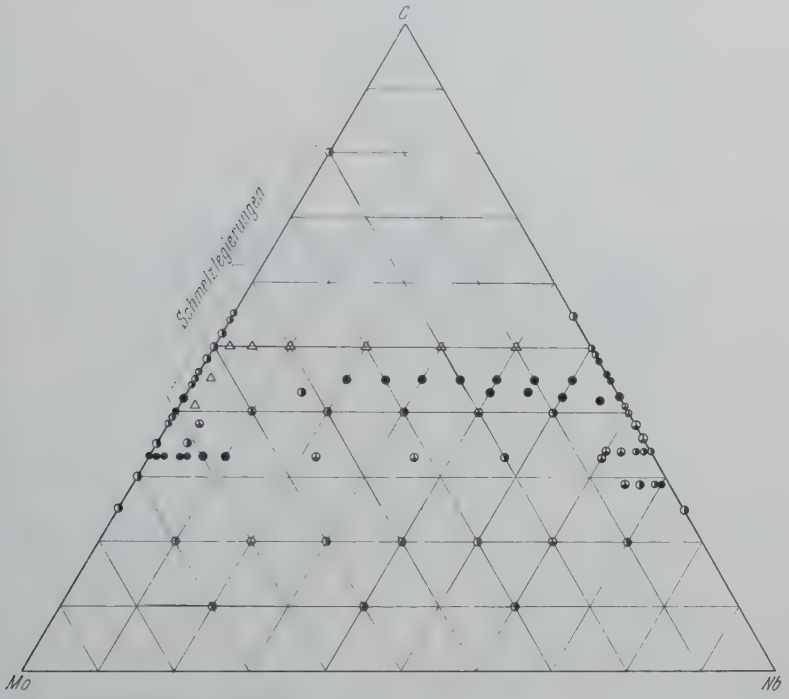
---

[17] *R. Speiser, J. W. Spretnak, W. E. Few* und *R. M. Parke*: J. Metals **4**, 275 (1952).

[18] *H. Tutiya*: Sci. Rep. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **19**, 384 (1932).

* Über eine eingehende Diskussion dieser Frage sei auf eine spätere Arbeit verwiesen.

Der Homogenitätsbereich der NbC-Phase erstreckt sich nach unseren Untersuchungen bei 1700° von 41 bis 48 At% C. Der erhaltene Verlauf der Gitterparameter stimmt mit den von *G. Brauer* sehr sorgfältig bestimmten Werten ausgezeichnet überein.



● röntgenographisch einphasig

◑ röntgenographisch zweiphasig (bei Proben mit freiem Kohlenstoff wurde die Zweiphasigkeit auf analytischem Wege überprüft)

◒ röntgenographisch dreiphasig

△ mehrphasig, während des Abkühlens teilweise entmischt

Abb. 1. Probenlage und qualitative Röntgenbefunde bei 1900° C im System Niob—Molybdän—Kohlenstoff

System Niob—Molybdän—Kohlenstoff

Insgesamt wurden im ternären Gebiet 55 Legierungen hergestellt, über deren Lage Abb. 1 Auskunft gibt. Der auf Grund von Röntgenbefunden erhaltene Schnitt des Systems bei 1900° ist in Abb. 2 wiedergegeben. Das System weist einen weiten Bereich der kubischen B 1-Phase, der sich bei 1900° bis rund 70 Mol% Mo_3C_2 erstreckt, auf. Als kleinster Gitterparameter für die B 1-Phase wurden $a = 4{,}295$ Å gefunden (Abb. 3).

Als weitere Phase mit ausgedehntem Homogenitätsbereich tritt die feste Lösung von Nb_2C in Mo_2C auf. Dreiphasige Legierungen, die neben

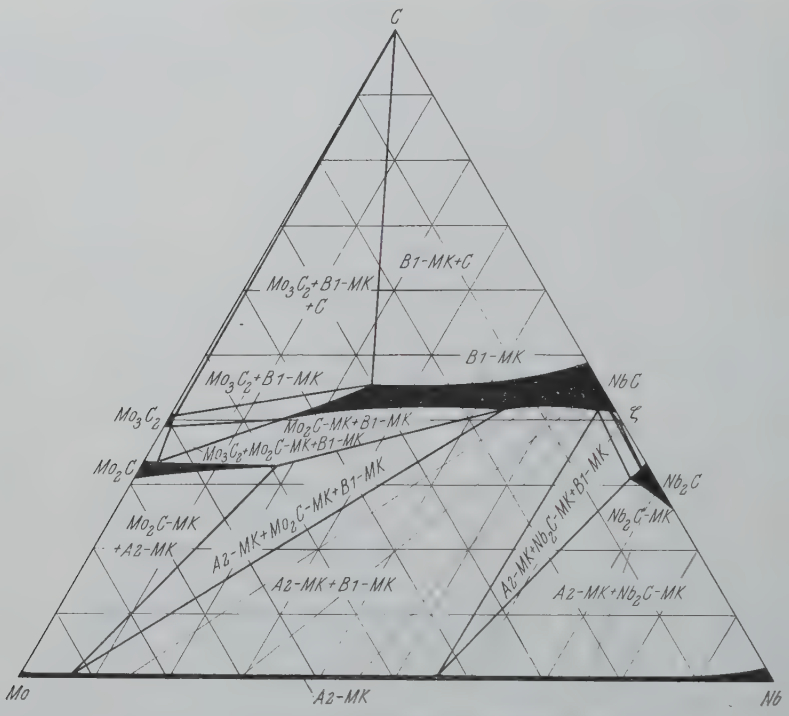


Abb. 2. System Niob—Molybdän—Kohlenstoff. Phasenfeldaufteilung bei 1900° C

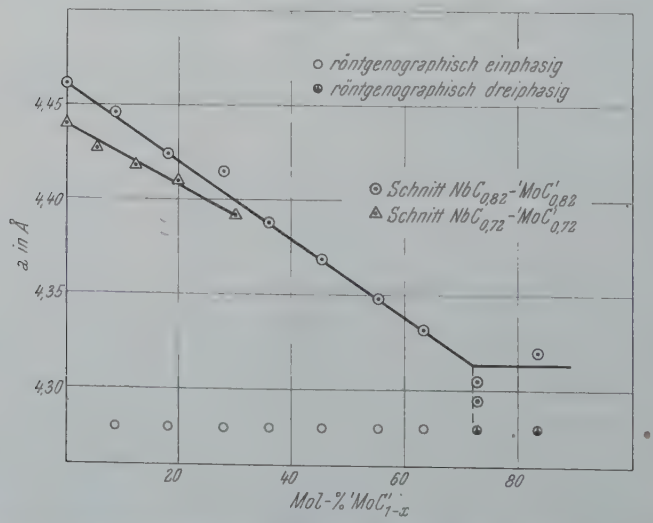


Abb. 3. Verlauf der Gitterparameter der B 1-Phase im System Niob—Molybdän—Kohlenstoff bei 1900° C

dem Me_2C-Mischkristall noch die B 1-Phase sowie den Metallmischkristall enthielten, waren besser im Gleichgewicht als die nur die Subcarbidmischkristallphase enthaltenden Legierungen. Auch durch längeres Glühen und rascheres Abkühlen konnte keine bessere Gleichgewichtseinstellung erzielt werden: die Röntgenreflexe waren immer etwas unscharf. Als größter Gitterparameter für den $(Mo,Nb)_2C$-Mischkristall wurden in einer dreiphasigen Legierung (B 1 — A 2 — L′ 3) $a = 3.04$, $c = 4.81_6$ Å gefunden. Aus dem Verlauf der Gitterparameter in Abb. 4 ergibt sich eine Löslichkeit von rd. 30 Mol% Nb_2C.

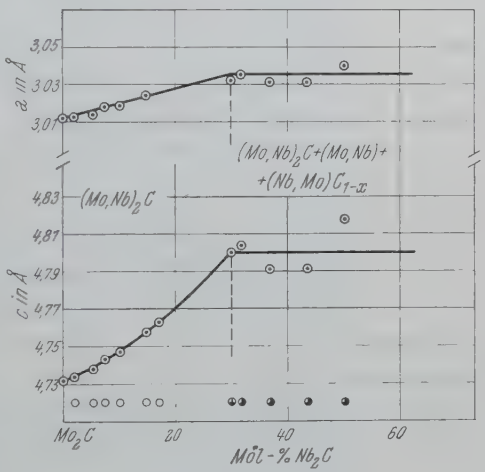


Abb. 4. Verlauf der Gitterparameter beim hexagonalen (Mo, Nb)$_2$C-Mischkristall (1850° C)

Umgekehrt vermag Nb_2C nur wenig Mo_2C aufzunehmen. Der Gitterparameter einer Legierung Nb—Mo—C (1/70/29) von $a = 3{,}114$ Å, $c = 4{,}953$ Å liegt etwas unter dem der binären Phase an der kohlenstoffarmen Homogenitätsgrenze. Die Gitterparameter von Nb_2C-Mischkristallen einer dreiphasigen Legierung (B 1 + A 2 + L′ 3-Mk), Nb—Mo—C (62/4/34) mit $a = 3{,}117$ Å, $c = 4{,}950$ Å weisen auf einen etwas größeren Bereich auf der kohlenstoffreichen Seite hin. Als kleinste Parameter in einer dreiphasigen Legierung wurden $a = 3{,}11_0$ Å, $c = 4{,}941$ Å gefunden. In einer Legierung Nb—Mo—C (65/1/34) konnten außerdem noch geringe Mengen der von *G. Brauer* beobachteten ζ-Phase festgestellt werden, während sie in molybdänreicheren Legierungen nicht mehr vorhanden war. Der ternäre Bereich der ζ-Phase wird schon bei kleinen Molybdänkonzentrationen durch das Gleichgewicht B 1-Mk—Nb_2C-Mk abgelöst.

Mo_3C_2 vermag praktisch kein Niob bzw. NbC aufzunehmen.

Neben den vorher beschriebenen Einphasenbereichen treten noch folgende Zweiphasengleichgewichte auf: A 2-Mk—Mo_2C-Mk, A 2-Mk—B 1-Mk, A 2-Mk—Nb_2C-Mk, Mo_2C-Mk—B 1-Mk, Mo_3C_2—B 1-Mk und B 1-Mk—C.

Das Hauptaugenmerk konzentriert sich dabei auf das Zweiphasengebiet: Metall—Mischkristall (A 2-Mk)—$(Nb,Mo)C_{1-x}$(B 1-Mk), das auf der Metallseite von 7 bis 56 At% Nb und auf der Carbidseite (bei etwa 42 At% C) von 2 bis 18 At% Mo reicht (Abb. 5). NbC in Kontakt mit

Molybdän tauscht daher nur wenig Niob aus, bis das Gleichgewicht erreicht ist und bei nioblegiertem Molybdän wird daher vorzugsweise das Niob carburiert. Erwähnt sei noch, daß der breite Bereich B 1-Mk—C nur durch schroffes Abschrecken erhalten werden kann und bei langsamerem Abkühlen der kohlenstoffreiche B 1-Mischkristall Molybdän in Form von Mo_3C_2 ausscheidet, so daß die Begrenzungskonode C—B 1-Mk bis nahe an den Zweistoff Niob—Kohlenstoff wandert.

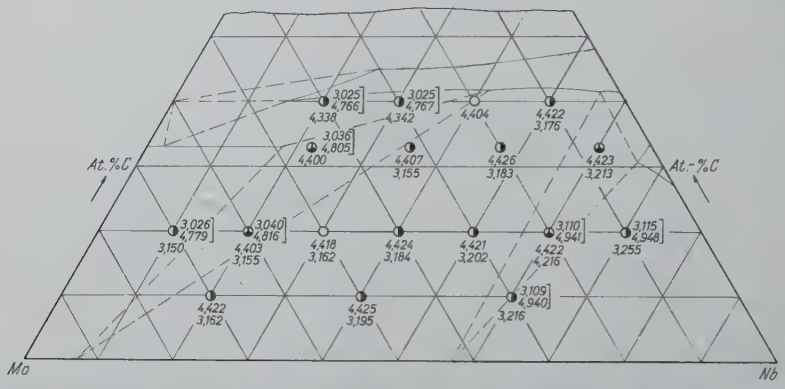


Abb. 5. Gitterparameter von zwei- und dreiphasigen Legierungen im System Niob—Molybdän—Kohlenstoff. Die zusammengeklammerten Werte sind jeweils a und c der hexagonalen Subcarbidphase. Bei den anderen Paaren gibt die obere Zahl den Parameter der B 1-Phase an, die untere den der A 2-Phase (Angaben in Å)

Versuche bei 1500°

Die Phasenfeldaufteilung ist die gleiche wie bei 1900°. In der Ausdehnung des $(Mo,Nb)_2C$-Mischkristallgebietes konnte keine Änderung festgestellt werden. Als kleinster Wert des B 1-Mischkristalles wurde $a = 4{,}335$ Å gefunden, so daß auch der B 1-Bereich auf der metallreichen Seite nur wenig kleiner wird. Auf der kohlenstoffreichen Seite des B 1-Mk befindet sich die Konode B 1-Mk—C nahe am Zweistoff Nb—C (vgl. die diesbezügliche Bemerkung zu den Versuchen bei 1900°).

Untersuchungen an lichtbogengeschmolzenen Legierungen

Legierungen aus dem Zweiphasenbereich B 1-Mk—A 2-Mk waren auch nach dem Schmelzen zweiphasig mit nur wenig veränderten Parametern, verglichen mit den Sinterlegierungen. Abb. 6 zeigt das Gefüge einer solchen Legierung, wobei Carbidkristalle in einer Metallgrundmasse zu erkennen sind. Abb. 7 zeigt das Gefüge einer Legierung mit B 1-Phase und $(Mo,Nb)_2C$. Man erkennt daraus die peritektische Bildung von $(Mo,Nb)_2C$ aus dem bereits ausgeschiedenen B 1-Mischkristall und der Metallrestschmelze.

In Tab. 3 sind die Phasen sowie die Gitterparameter der B 1-Phase von Schmelzlegierungen in der Umgebung von „MoC" angeführt.

Der Parameter der erstgenannten Legierung von $a = 4.272$ Å kommt dem Parameter $a = 4.269$ Å für die Subzelle von Mo_3C_2 schon sehr nahe.

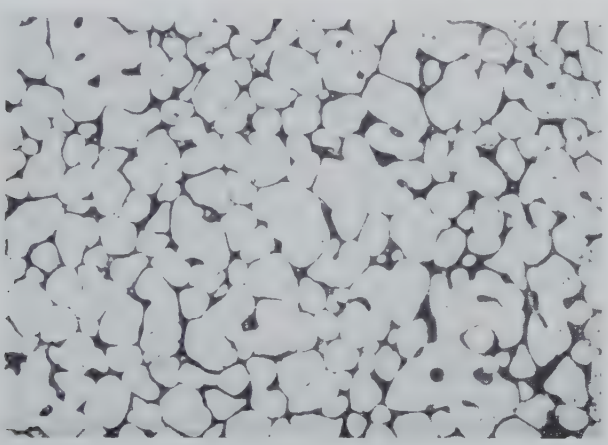


Abb. 6. Gefüge einer Niob—Molybdän—Kohlenstoff-Legierung 47/19/34. × 400. Helle, rundliche B 1-Phase in einer Grundmasse von Niob—Molybdän-Mischkristallen

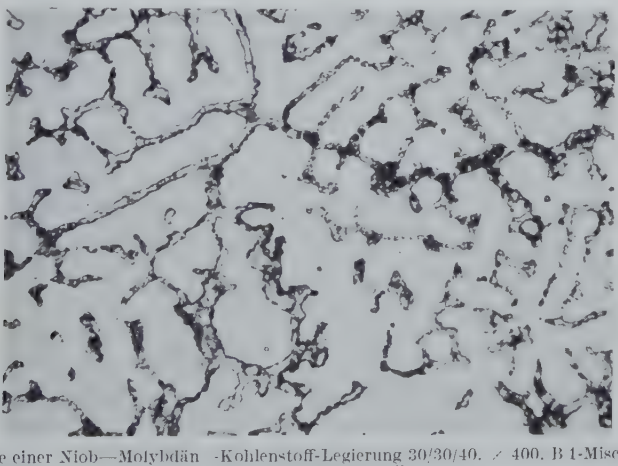


Abb. 7. Gefüge einer Niob—Molybdän-Kohlenstoff-Legierung 30/30/40. × 400. B 1-Mischkristall und $(Mo, Nb)_2C$-Mischkristall

so daß der Homogenitätsbereich der B 1-Phase unterhalb der Liquidusfläche bis rund 97 Mol% Mo_3C_2 reicht[16]. Die oben angeführten Schmelzlegierungen mit 45 und 50 At% C wiesen bereits erhebliche Mengen (1,4 bis 2,9%) an freiem Kohlenstoff auf.

In Abb. 8 ist noch das Gefüge einer Legierung Nb—Mo—C (20/30/50) gezeigt, die neben B 1-Mischkristall bereits Graphitnadeln erkennen läßt.

Tabelle 3. Gitterparameter der B 1-Phasen von Schmelzlegierungen in der Umgebung von „MoC"

Zusammensetzung Nb	Mo	C	Gefundene Phasen	Parameter der B 1-Phase (Å)
2	57	41	B 1-Mk + wenig Mo_3C_2	4,272
2	53	45	B 1-Mk	4,286
5	45	50	B 1-Mk, Teilgitter	4,309
				4,285
2	48	50	B 1 + Spuren Mo_3C_2	4,281

Die Erstarrung erfolgt bei der raschen Abkühlung in der Lichtbogenschmelzeinrichtung als Zonenmischkristall; auch die Reflexe des Debyeogrammes dieser Legierung waren ziemlich unscharf.

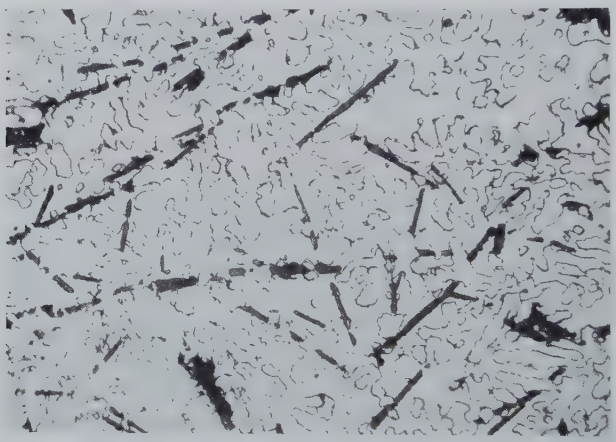


Abb. 8. Gefüge einer Niob—Molybdän—Kohlenstoff-Legierung 20/30/50. × 400. B 1-Zonenmischkristall und Graphitnadeln

Diskussion der Ergebnisse

Wie schon eingangs erwähnt, war auf Grund der Lösungseffekte sowohl auf der Metall- als auch auf der Monocarbidseite nicht mit einer vollständigen Mischreihe der Subcarbide zu rechnen. Da sich Nb_2C und Mo_2C peritektisch bilden, können somit auch bei tieferen Temperaturen die ΔG_{Me_2C}-Werte die Verbindungsgerade ΔG_{Me}—ΔG_{MeC} (wobei ΔG_{Me} gleich Null ist), im entsprechenden ΔG—x_c-Diagramm nicht erheblich unterschreiten.

Das Zweiphasengleichgewicht $(Nb,Mo)C_{1-x}$ und (Nb,Mo) läßt sich näherungsweise thermodynamisch in der Weise auswerten, als aus dem Konodenverlauf Werte für die Differenz der freien Bildungswärmen von

NbC_{1-x} und MoC_{1-x} ($x \sim 0{,}25$) erhalten werden können. Eine Berechnung ist insofern auch von Interesse, da die Werte für die Bildungsenergien, besonders von Mo_2C, ziemlich unsicher sind. So wird für ΔG_{Mo_2C} ein Wert von $6{,}7 \pm 8$ kcal/Mol angegeben[19].

Aus der Minimumbedingung

$$\Delta G = x_K \Delta G_K + x_M \Delta G_M$$

wobei ΔG die integrale freie Bildungsenthalpie des Gemenges, bestehend aus Carbidmischkristall (K) und Metallmischkristall (M), x_K und x_M die entsprechenden Molenbrüche und ΔG_K und ΔG_M die integralen freien Bildungswärmen des Carbid- bzw. Metallmischkristalls bedeuten, erhält man mit der aus der Stöchiometrie des Metallaustausches herrührenden Nebenbedingung

$$x_K \, \mathrm{d}x_{Me(K)} + x_M \, \mathrm{d}x_{Me(M)} = 0$$

$x_{Me(K)}, x_{Me(M)}$ = Molenbrüche einer bestimmten Komponente (A oder B) in Carbid- bzw. Metallösung,

mit der Multiplikatorenmethode nach *Lagrange* die Beziehung

$$\frac{\partial \Delta G_M}{\partial x_M} = \frac{\partial \Delta G_K}{\partial x_K}$$

Die Konoden schneiden die entsprechenden ΔG—x-Kurven in Punkten gleichen Anstiegs. Bemerkenswert ist die formelmäßige Analogie zu den Zweistoffen. Durch den zusätzlichen Freiheitsgrad wird die eine Konode des Zweistoffs in den Dreistoffen in ein System von Konoden unter Ausbildung eines endlichen Zweiphasenbereiches aufgelöst. Eine Änderung des maßgeblichen Parameters, in diesem Falle Austausch des Metallatoms, ändert die Konzentration und damit die freie Energie von A nach B bzw. AC_x nach BC_x, so daß hier der Anstieg entlang dieser Bereiche zu berücksichtigen ist. Die Berücksichtigung einer starken C-Abhängigkeit der Grenzen des Zweiphasenbereiches würde als zusätzliche Bedingung gleichen Anstieg auch in der Konodenrichtung bringen; diese Zusatzbedingung ist jedoch bei den zu behandelnden Systemen unwesentlich, da sowohl auf der Metallseite, wo die Kohlenstofflöslichkeit überhaupt zu vernachlässigen ist, als auch auf der Monocarbidseite diese Grenzen praktisch parallel zur Grundkante A—B verlaufen, also keine nennenswerte Kohlenstoffabhängigkeit vorliegt.

Dreiphasengleichgewichte werden ausgebildet, sobald an drei Stellen verschiedener Bereiche die Anstiege der Freien Energie übereinstimmen; diese Stellen, denen bei konstanter Temperatur eine bestimmte Zusam-

[19] *O. Kubaschewski* und *E. L. Evans*: Metallurgical Thermochemistry, London 1958.

mensetzung zukommt, bilden die Fußpunkte dieser Dreiphasengleichgewichte. Bei großen Stabilitätsunterschieden der am Gleichgewicht beteiligten Verbindungen, aber insbesonders bei Auftreten von weiten Homogenitätsbereichen bei allen Phasen, können die Grenzkonoden schleifende Schnitte mit den entsprechenden ΔG—x-Kurven ergeben. Eine Gleichgewichtseinstellung ist in solchen Fällen durch die immer vorhandenen Temperaturschwankungen während der Homogenisierung und die damit verbundenen starken Konzentrationsschwankungen sehr erschwert.

Für den Idealfall ist

$$\frac{\partial \Delta G_{\mathrm{K}}}{\partial x_{\mathrm{Mo\,(K)}}} = \Delta G_{\mathrm{MoC}_{1-x}} - \Delta G_{\mathrm{NbC}_{0,72}} + RT \ln \frac{x_{\mathrm{Mo\,(K)}}}{x_{\mathrm{Nb\,(K)}}}$$

$$\frac{\partial \Delta G_{\mathrm{M}}}{\partial x_{\mathrm{Mo\,(M)}}} = RT \ln \frac{x_{\mathrm{Mo\,(M)}}}{x_{\mathrm{Nb\,(M)}}} \quad (\Delta G_{\mathrm{Mo}} = \Delta G_{\mathrm{Nb}} = 0)$$

Dabei ist die Wechselwirkung nicht berücksichtigt. Dieser kann wieder durch den *van Laar*schen Ausdruck $G^{\mathrm{exc}} = \varepsilon_{ij} X_i X_j$ Rechnung getragen werden[20]. Diese Annäherung scheint um so mehr gerechtfertigt, als auf der Carbidseite nur ein verhältnismäßig kleiner Konzentrationsbereich bestrichen wird und dadurch eine etwaige Konzentrationsabhängigkeit von ε_{K} weniger ins Gewicht fällt.

Ferner wird die Wechselwirkungskonstante der Metallösung ε_{M} sicherlich erheblich kleiner sein als ε_{K}. Außerdem sind die aus obiger Gleichung resultierenden Zusatzglieder $\varepsilon_{\mathrm{K}}(1 - 2x_{\mathrm{K}})$ bzw. $\varepsilon_{\mathrm{M}}(1 - 2x_{\mathrm{M}})$ in mittleren Konzentrationsbereichen klein, ein Fall, der, mit Ausnahme einer Konode, in diesem System auf der Metallseite zutrifft.

Der Verlauf wird also vorzugsweise durch die Differenz der Bildungswärmen der Carbide sowie durch das ΔG^{exc} des Carbidmischkristalls bestimmt. Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen erhält man

$$\Delta G_{\mathrm{MoC}_{1-x(x \sim 0,3)}} - \Delta G_{\mathrm{NbC}_{0,72}} \simeq \varepsilon_{\mathrm{K}}\left(1 - 2x_{\mathrm{MoC}_{1-x}}\right) + 4{,}574\, T \cdot \log K,$$

wobei T die absolute Temperatur (2100° K) und K gleich

$$\frac{x_{\mathrm{Mo\,(M)}} \cdot x_{\mathrm{Nb\,(K)}}}{x_{\mathrm{Nb\,(M)}} \cdot x_{\mathrm{Mo\,(K)}}}$$

ist. Die entsprechenden Konzentrationen sind dabei aus den experimentell bestimmten Konodenendpunkten zu entnehmen. Da ε_{K} selbst auch unbekannt ist, wurde eine Art „Trial and Error"-Methode angewendet: Die linke Seite von obiger Gleichung wurde als Funktion von ε_{K} dar-

[20] *E. Rudy, H. Nowotny, F. Benesovsky, R. Kieffer* und *A. Neckel*: Mh. Chem. **91**, 176 (1960).

gestellt: bei richtiger Wahl von ε_K sollte die Differenz der Bildungsenergien von der Konzentration unabhängig sein. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in Abb. 9 graphisch dargestellt.

Von sehr mäßigen Schwankungen abgesehen, ist ein eindeutiger Gang der aus 5 Konoden errechneten Werte festzustellen. Gute Konstanz wird bei $\varepsilon_K = -0.8 \cdot 10^4$ erzielt, für welche Parameter die Differenz rund

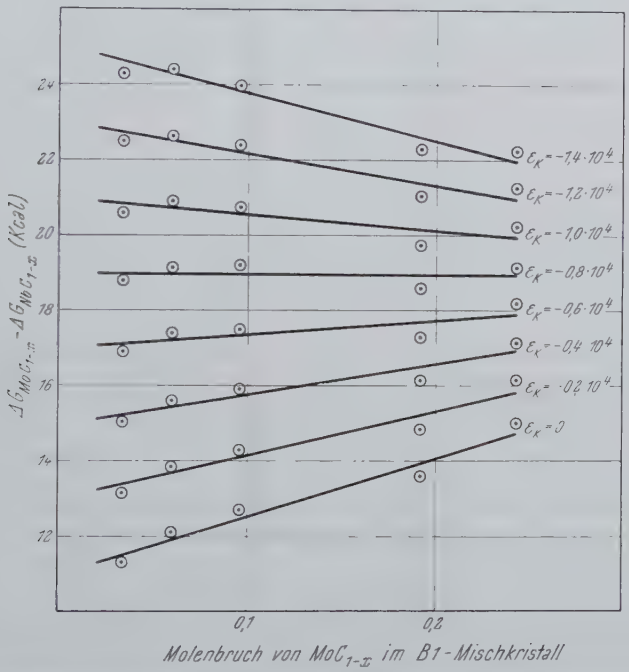


Abb. 9. Abhängigkeit von $\Delta G_{MoC_{1-x}} - \Delta G_{NbC_{1-x}}$ von der Konzentration des Molybdäns im B 1-Mischkristall ($T = 1850°$ C)

19 kCal/Mol beträgt. Unter Zugrundelegung eines Wertes von $\Delta G_{NbC_{1-x}} \sim$ $\sim$ 28 kCal/Mol[19] erhält man für $\Delta G_{MoC_{1-x}}$ rd. 9 kCal/Mol (1850° C), einen Wert, der, verglichen mit den Literaturangaben, durchaus wahrscheinlich ist.

Eine exotherme Mischkristallbildung Nb—Mo ($\varepsilon < 0$), wie sie aus der beobachteten Kontraktion des Gitters bei der Mischkristallbildung zu erwarten ist, verschiebt infolge des gegenteiligen Einflusses des Gliedes $\varepsilon_M(1 - 2x_{Mo(M)})$ den Parameter und damit die Differenz der freien Bildungsenergien nach höheren Werten. Zur Veranschaulichung des Einflusses einer erheblichen Wechselwirkung Nb—Mo wurde eine Serie von Werten mit $\varepsilon_M = -0{,}2 \cdot 10^4$ Cal, einer Wechselwirkungskonstante, die

für Metallösungen schon ziemlich groß ist, in Abb. 10 graphisch dargestellt. Ziemlich gute Konstanz von $\Delta G_{MoC_{1-x}} - \Delta G_{NbC_{1-x}}$ wird hier bei einer Differenz von rd. 22 kCal und einem ε_K-Wert von $-1{,}1 \cdot 10^4$ cal erreicht, so daß man in diesem Falle für $\Delta G_{MoC_{1-x}}$ einen Wert von 6 kCal erhalten würde.

Die Leistungsfähigkeit des Ansatzes sowie die Ablesegenauigkeit reichen nicht aus, um beide Parameter anzugeben, doch ist der wirkliche Wert für $\Delta G_{MoC_{1-x}}$ zweifellos zwischen den beiden angegebenen Werten zu suchen. Die erhaltene Wechselwirkungskonstante deutet auf eine

Abb. 10. Abhängigkeit von $\Delta G_{MoC_{1-x}} - \Delta G_{NbC_{1-x}}$ von $x_{MoC_{1-x}}$ unter Berücksichtigung einer Wechselwirkung bei der Mischkristallbildung von Niob—Molybdän ($T = 1850°$ C)

exotherme Mischkristallbildung $(Nb,Mo)C_{1-x}$ hin, was mit früheren Beobachtungen bei der Mischkristallbildung von Carbiden — benachbarte Carbide verschiedener Gruppennummern bilden Mischkristalle erhöhter Stabilität — in Einklang steht.

Obwohl die Berechnungen nur Näherungscharakter haben, liefern sie doch wertvolle Hinweise auf die Reaktionsmöglichkeiten, zumal bei hochschmelzenden Systemen bisher nur wenig experimentelle Untersuchungen bekannt sind.

Wegen des ähnlichen Atomdurchmessers und der thermodynamischen Daten wird die Phasenfeldaufteilung im System Ta—Mo—C ähnlich sein. Im System V—Mo—C ist wegen der im Vergleich zu TaC und NbC geringeren Bildungsenergie von VC gegebenenfalls mit einer weiten Ausdehnung des $(V,Mo)_2C$-Mischkristallbereiches zu rechnen, auf jeden Fall aber mit einem steileren Verlauf der Konoden.

Ähnlich wie bei den Systemen der genannten Metalle mit Molybdän, dürften die Phasenfeldaufteilungen in den entsprechenden Systemen mit Wolfram sein; insbesondere ist auch hier mit einer, durch ein Gleich-

gewicht B 1-Mk-Metallmischkristall unterbrochenen $(Me,W)_2C$-Mischreihe zu rechnen.

In diesem Zusammenhang dürfte auch eine Untersuchung der Va-Metalle untereinander und mit Kohlenstoff von besonderem Interesse sein, da hier die Unterschiede in den Bildungsenergien der Carbide klein sind und nur Löslichkeitseffekte einen Zerfall begünstigen würden. Da aber die Lösungswärmen bei den zur Homogenisierung nötigen Temperaturen nur in der Größenordnung von wenigen Kilokalorien liegen, könnte der Zerfall nur bei geringfügig größerer Stabilität gegenüber der Additivität der Me_2C-Phasen auftreten. Die in der Literatur angegebenen Werte für die Carbide sind aber zu ungenau, um bei den fraglichen kleinen Differenzen eine einigermaßen verläßliche Abschätzung des Reaktionsmechanismus zu ermöglichen.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß der Grund für den Zerfall der Me_2C-Mischreihe in Metall- und Monocarbidmischkristalle, bei den oben erwähnten Kombinationen von Va- mit VIa-Metallen und Kohlenstoff, in den hohen Bildungsenergien der Va-Carbide im Vergleich zu den VIa-Carbiden zu suchen ist. Dieser Zerfall wird durch das Auftreten von weiten Löslichkeitsbereichen auf der Metall- und Monocarbidseite noch weiter begünstigt: dadurch werden weite Zweiphasenbereiche ermöglicht. Thermodynamisch liegen die Verhältnisse so, daß der durch diese Stabilitätsunterschiede bestimmte extreme Konodenverlauf Phasen hoher Bildungsenergie (NbC—TaC-reicher Mk) mit der Metallösung (Mo—W-reicher Mk) verbindet, so daß die freie Energie des Gemenges tiefer liegt als die des Me_2C (Mo—W-reichen)-Mischkristalles.

Auf Grund der Beschaffenheit der Gleichgewichte im System Niob—Molybdän—Kohlenstoff kann man für die Praxis den Schluß ziehen, daß durch Verwendung von Schutzschichten aus Niob bzw. einer Nioblegierung mit wenig Molybdän auf dem Molybdängrundwerkstoff die Aufkohlung dieses in Kontakt mit Kohlenstoff gehemmt werden kann. Eine eingehende Klärung der Phasenverhältnisse an diesen hochschmelzenden Systemen mit Kohlenstoff bei hohen Temperaturen ist ferner nach den letzten Entwicklungsrichtungen, beispielsweise bei der Herstellung von metallverstärkten Carbidformkörpern für Raketendüsen, von großer technischer Bedeutung.

Herr Prof. Dr. *H. Nowotny* hat das Manuskript kritisch überprüft, wofür ihm bestens gedankt sei.

Zur Mikroanalyse wässeriger Salzlösungen, 3. Mitt.:[1]

Untersuchung der Temperaturabhängigkeit einiger Verteilungskoeffizienten

Von

F. Gölles

Aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Juni 1961)

Für die Aufklärung der Verhältnisse bei der Mikroanalyse nach *Fischer*[2] war es von Interesse, den wenigstens angenäherten Verlauf der Verteilung des zu testenden Stoffes zwischen Lösungsmittel und Testflüssigkeit (Tfl) kennen zu lernen. Es wurden daher mit den drei Zinkhalogeniden im System Wasser—prim. n-Butanol Verteilungsversuche bei den Temperaturen 30°, 50° und 70° C angestellt. Aus diesen Verteilungsversuchen gelang es auch, mit Hilfe einer bestimmten Form des Verteilungssatzes die Konstanz des „Aktivitätenquotienten" K_3 darzulegen und die angenäherten Werte des mittleren Aktivitätskoeffizienten „f" in der Butanolschicht zu berechnen.

Über die Abhängigkeit von Verteilungskoeffizienten mit steigender Temperatur wurden in der Literatur nur wenige Angaben gefunden. *Hantzsch* und *Vagt*[3] untersuchten die Temperaturabhängigkeit von Substanzen recht verschiedenen Charakters und fanden teils ein Ansteigen, teils ein Absinken von k mit steigender Temperatur. Sie definierten als k den Ausdruck

$$k = \frac{c_1 (1 - \alpha)}{c_2}, \tag{1}$$

worin c_1 die Konzentration in g/l des gelösten Stoffes in Wasser nach der Verteilung und Trennung der Phasen bedeutet, c_2 dasselbe in der organischen Phase und α den Dissoziationsgrad angibt. Für die Änderung des

[1] 1. Mitt.: *F. Gölles*, Mikrochim. Acta [Wien] **1961**, 487. 2. Mitt.: *F. Gölles*, Mh. Chem. **92**, 261 (1961).

Verteilungskoeffizienten charakteristisch erachteten diese Autoren den Wert

$$\frac{\Delta k}{\Delta t}, \tag{2}$$

den sie innerhalb eines relativ großen Temperaturbereiches, meist zwischen 0 und 100° bestimmten.

Im Sinne der chemischen Thermodynamik jedoch wird als *Nernst*scher Verteilungskoeffizient der Ausdruck

$$K_\beta = \frac{a_o}{a_w} \tag{3}$$

definiert. Für diesen Ausdruck habe ich, um Verwechslungen vorzubeugen, den Namen „Aktivitätenquotient" vorgeschlagen[1]. Dies geschah, um gegenüber älteren Definitionen eine reinliche Trennung zu gewährleisten.

Die Änderung der Aktivitätenquotienten mit steigender Temperatur ist in Zusammenhang mit der von *R. Fischer*[2] gefundenen Schnellmethode zur Gehaltsbestimmung wässeriger Lösung deshalb von Interesse, weil bei den einzelnen Tfl bzw. bei den verschiedenen Systemen mit in Wasser gelösten Metallsalzen aus Verteilungsversuchen unter Umständen auf die Brauchbarkeit eines Systems zur Mikroanalyse geschlossen werden kann.

In der vorigen Mitteilung wurden die Aktivitätenquotienten für drei verschiedene Zn-Salze unter Zugrundelegung der Formel

$$\frac{\sqrt{x_2''}}{x_2'} = k \tag{4}$$

errechnet. Eindeutiger und strenger, und auch den Verhältnissen in der Kapillare bei steigender Temperatur entsprechender, erwies sich die Formel

$$\frac{x_2''}{x_2'} = k \tag{5}$$

Während bei den in der zweiten Mitteilung angestellten Verteilungsversuchen die Butanolphase vor dem Versuch mit Wasser gesättigt war, wurde diesmal reines Butanol verwendet. Hiedurch kam man den tatsächlichen Gegebenheiten in der Kapillare schon recht nahe.

Die Verteilungsversuche wurden stets mit gleichen Volumina Salzlösung und Butanol vorgenommen. Die Einstellung der Temperatur geschah durch mindestens 2stdg. Stehenlassen der geschüttelten Proben

---

[2] Siehe Literaturhinweis in der 2. Mitt. unter [4].

[3] *A. Hantzsch* und *A. Vagt*, Z. phys. Chem. **38**, 705 (1901). Siehe: *Hecker*, Verteilungsverfahren im Laboratorium (Verlag Chemie), zit. unter Nr. 204.

im Thermostaten bei der betreffenden Temperatur*. Der Tatsache, daß das prim. n-Butanol bis zu 25% Wasser aufnimmt, wurde bei der Berechnung der Molenbrüche Rechnung getragen. Nach jedem Versuch wurden die Volumina der oberen und der Unterschicht gemessen und daraus auf die Wasseraufnahme im Butanol geschlossen. In den Nenner der Molenbrüche der Oberschicht geht also auch das aufgenommene Wasser ein.

Tabelle 1. Aktivitätskoeffizienten wässeriger Zn-Salzlösungen, durch Extrapolation aus den Angaben von Stokes[4] ermittelt; s. dazu Abb. 1

m	$f_\pm$ (30°)	$f_\pm$ (50°)	$f_\pm$ (70°)
1. $ZnCl_2$			
0,1	0,511	0,484	0,463
0,24	0,436	0,400	0,368
0,38	0,399	0,347	0,306
0,51	0,373	0,318	0,274
0,75	0,339	0,280	0,232
0,95	0,320	0,261	0,216
1,0	0,314	0,254	0,207
2. $ZnBr_2$			
0,06	0,585	0,573	0,562
0,17	0,512	0,496	0,486
0,30	0,503	0,470	0,464
0,50	0,505	0,465	0,427
0,78	0,526	0,463	0,411
0,93	0,529	0,457	0,397
1,06	0,546	0,456	0,390
3. ZnJ_2			
0,1	0,576	0,566	0,554
0,25	0,564	0,538	0,508
0,375	0,585	0,555	0,526
0,5	0,614	0,577	0,546
0,75	0,698	0,648	0,603
0,87	0,750	0,689	0,622
1,0	0,789	0,716	0,654

Ich untersuchte, auf welche Weise die in der wässerigen Schicht gegebene Dissoziation der Zn-Salzmoleküle auf den Aktivitätenquotienten von Einfluß war. Zu diesem Zweck wurde aus den Angaben von *R. H. Stokes*[4], der die Aktivitätskoeffizienten der Zn-Halogenide in einem Temperaturbereich von 15—40° C auf elektrochemischem Wege ermittelt und

[4] *R. H. Stokes*, Trans. Faraday Soc. **44**, 295 (1948).

* Die Schichten wurden dann so schnell wie möglich getrennt und das Zink in beiden Schichten komplexometrisch bestimmt.

errechnet hat, mit Hilfe einer Extrapolation auf die Größe dieser Aktivitätskoeffizienten bei 50° und 70° geschlossen. Durch Auftragen von

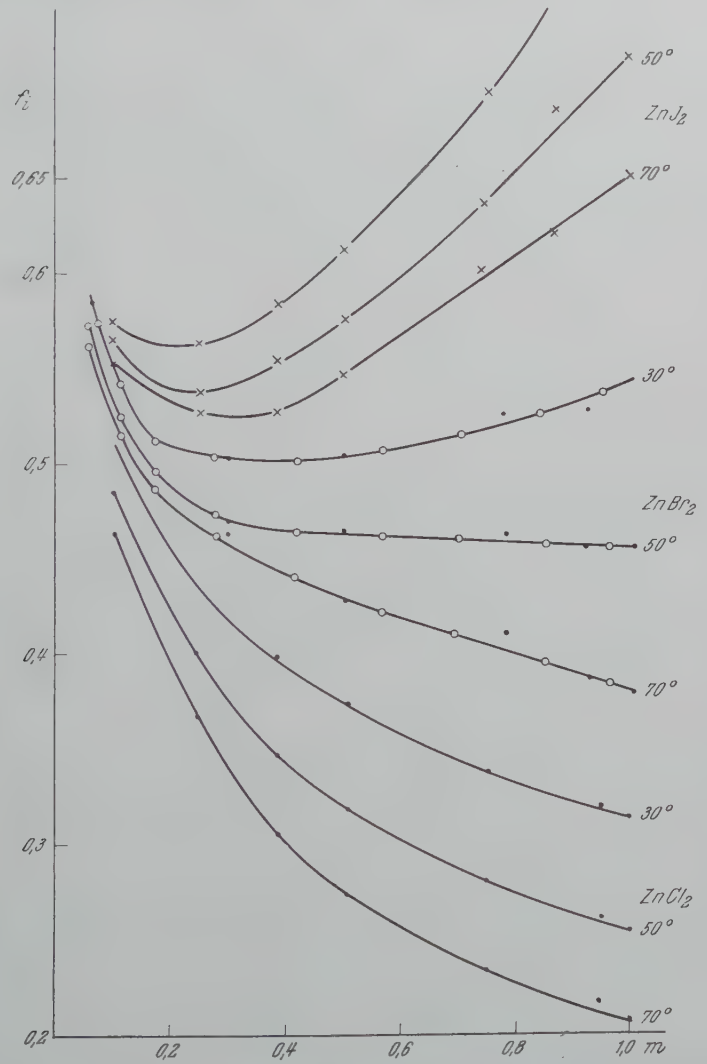


Abb. 1. Aus den Angaben von *Stokes* für die Temperaturen 30°, 50° und 70° extrapolierte Aktivitätskoeffizienten der Zn-Halogenide

log f gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur $1/T$ gelang es, diese Größen einwandfrei mit genügender Genauigkeit darzustellen. Tab. 1 und Abb. 1 bringen die Ergebnisse.

Tabelle 2. Verteilungsverhalten der Zinkhalogenide bei steigender Temperatur. Konzentrationsangaben in Molenbrüchen des Salzes. x_2'' Oberschicht, x_2' Unterschicht. m... Molarität der Ausgangslösung

Nr.	m	30° $x_2'' \cdot 10^3$	30° $x_2' \cdot 10^3$	30° $\sqrt{x_2''} \cdot 10^2$	30° $\frac{\sqrt{x_2''}}{x_2'}$	30° $\frac{x_2''}{x_2'}$;	50° $x_2'' \cdot 10^3$	50° $x_2' \cdot 10^3$	50° $\sqrt{x_2''} \cdot 10^2$	50° $\frac{\sqrt{x_2''}}{x_2'}$	50° $\frac{x_2''}{x_2'}$;	70° $x_2'' \cdot 10^3$	70° $x_2' \cdot 10^3$	70° $\sqrt{x_2''} \cdot 10^2$	70° $\frac{\sqrt{x_2''}}{x_2'}$	70° $\frac{x_2''}{x_2'}$
1. $ZnCl_2$																
1	0,102	0,346	2,36	1,86	7,88	0,147	0,48	2,29	2,19	9,56	0,21	0,83	2,18	2,88	13,2	0,382
2	0,24	1,18	5,2	3,44	6,62	0,22	1,87	4,96	4,33	8,71	0,376	2,38	4,77	4,89	10,2	0,490
3	0,38	2,47	8,2	4,97	6,06	0,30	3,1	8,07	5,57	6,9	0,386	4,47	7,11	6,69	9,4	0,630
4	0,51	4,0	10,7	6,33	5,94	0,37	4,7	10,45	6,86	6,58	0,46	6,13	9,13	7,84	8,6	0,675
5	0,753	8,9	15,5	9,45	6,10	0,575	9,6	15,3	9,80	6,40	0,627	13,3	14,05	11,52	7,95	0,947
6	0,95	12,56	18,3	11,28	6,15	0,690	13,5	17,93	11,61	6,47	0,750	14,4	16,65	12,0	7,0	0,865
7	1,03	13,7	19,8	11,7	5,91	0,694	14,5	19,35	12,04	6,23	0,750	15,3	19,1	12,4	6,4	0,802
2. $ZnBr_2$																
1	0,06	0,381	1,29	1,95	15,1	0,295	0,443	1,27	2,1	16,5	0,348	0,516	1,25	2,28	18,25	0,413
2	0,17	0,610	3,82	2,45	6,19	0,159	0,830	3,88	2,88	7,24	0,215	1,10	3,77	3,32	8,81	0,292
3	0,30	2,28	6,33	4,78	7,56	0,361	1,84	6,46	4,29	6,64	0,285	1,455	6,60	3,81	5,77	0,221
4	0,50	5,3	11,28	7,29	7,1	0,471	8,05	8,9	8,98	10,1	0,905	9,06	8,84	9,54	10,7	1,025
5	0,78	14,8	13,45	12,20	9,1	1,10	15,2	13,2	12,32	9,34	1,15	15,7	13,05	12,53	9,3	1,200
6	0,93	20,5	15,21	14,31	9,4	1,35	21,3	14,8	14,60	9,88	1,44	22,4	14,5	14,98	10,35	1,540
7	1,06	25,2	16,72	15,88	9,45	1,52	25,8	16,3	16,08	9,86	1,58	26,3	16,15	16,24	10,08	1,63
3. ZnC_2																
1	0,1	1,14	2,01	3,38	16,81	0,568	1,67	1,85	4,08	22,1	0,903	1,90	1,77	4,39	24,8	1,072
2	0,25	3,27	4,83	5,72	11,85	0,678	3,80	4,72	6,16	13,1	0,785	4,17	4,60	6,46	14,05	0,907
3	0,375	5,67	6,48	7,53	11,61	0,875	7,93	6,35	8,91	14,05	1,25	8,3	6,24	9,11	14,60	1,33
4	0,50	12,62	7,8	11,22	14,39	1,62	13,15	7,65	11,48	15,00	1,72	13,5	7,53	11,61	15,42	1,79
5	0,75	25,6	9,48	16,00	16,75	2,70	25,5	9,60	15,98	16,62	2,6	25,9	9,35	16,1	17,22	2,77
6	0,87	31,0	10,58	17,61	16,70	2,94	31,4	10,39	17,71	17,02	3,02	33,5	9,66	18,3	18,95	3,47
7	1,0	37,0	11,6	19,25	16,6	3,19	37,8	11,3	19,45	17,18	3,35	40,2	10,46	20,2	19,28	3,84

Aus der Abb. 1 ersieht man den Verlauf der Aktivitätskoeffizienten im Sinne vorstehender Tabelle. Während die Aktivitätskoeffizienten des Chlorids im untersuchten Konzentrationsbereich stetig abnehmen, zeigt sich beim Bromid beim Übergang von 70° über 50° zu 30° eine Änderung, die mit steigender Temperatur ein Fallen der Kurve bewirkt. Beim Jodid steigen die Funktionskurven durchweg an. Wieder ändert sich die Größe der Aktivitätskoeffizienten mit steigender Temperatur.

Die Verteilungsversuche finden sich zusammengefaßt in Tab. 2. Da es, wie oben erwähnt, von Interesse war, zur Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten in der Butanolschicht eine sicher die gegebenen Verhältnisse beschreibende Funktion zu finden, wurden sowohl die Werte der Funktion

$$\frac{\sqrt{x_2''}}{x_2'}(t)$$

als auch der Funktion

$$\frac{x_2''}{x_2'}(t)$$

errechnet.

In Abb. 2a und 2b sind die Werte der Tab. 2 als Funktion der Temperatur eingetragen. Um eine allzugroße Unübersichtlichkeit zu vermeiden, beschränkte ich mich auf die graphische Darstellung von je 3 Kurven. Diese stellen die Funktionswerte für eine Ausgangskonzentration von 0,1, 0,5 und 1,0 *m* dar.

Wie aus den Abbildungen ersichtlich, verläuft die Funktion

$$\frac{x_2''}{x_2'}(t) \qquad \text{(Abb. 2a)}$$

für sich allein schon wesentlich linearer (von einigen Unregelmäßigkeiten beim $ZnBr_2$ und ZnJ_2 abgesehen) als die Funktion

$$\frac{\sqrt{x_2''}}{x_2'}(t) \qquad \text{(Abb. 2b)}$$

Das Verteilungsgleichgewicht bezüglich einer Teilchenart 2 (in Wasser gelöstes Salz) wird in den zwei Phasen ′ und ″ wie folgt beschrieben:

$$\frac{x_2' \cdot f_2'}{x_2'' \cdot f_2''} = K_3\,,$$

wobei die „Rationellen Aktivitätskoeffizienten" f' bzw. f'' eingeführt sind. Für diese gilt:

$$\lim_{x_i \to 0} f_i = 1\,[5].$$

[5] *Kortüm, Buchholz, Meisenheimer*, „Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten", Springer, Berlin 1952.

Aus dieser Beziehung kann man mit Hilfe von Verteilungsversuchen die Aktivitätskoeffizienten des untersuchten Salzes in der Butanolwasserschicht unter Anwendung eines dem in meiner Untersuchung über das Lösungsverhalten der Chloressigsäuren ähnlichen Extrapolationsverfahrens[6] berechnen.

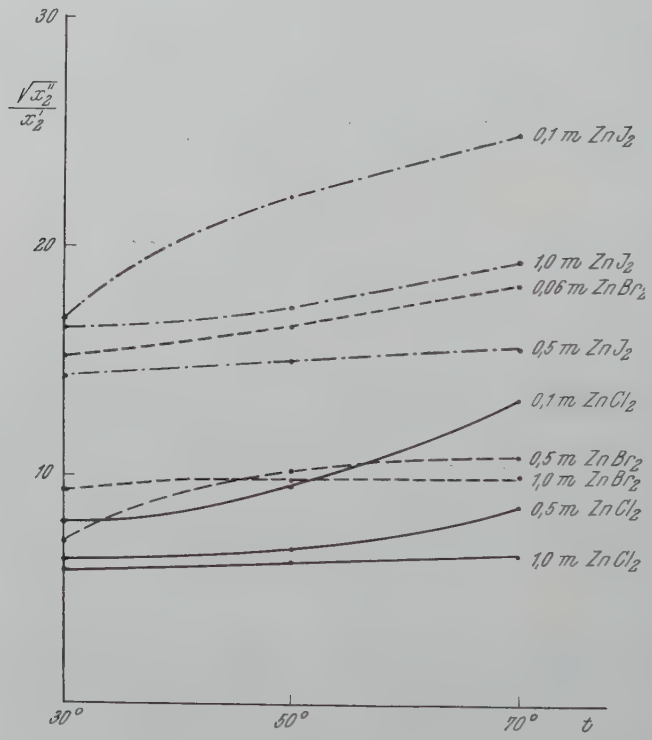


Abb. 2a. Verlauf der Funktion $(x_2'')^{1/2}/x_2'$

Die Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln läßt sich, wie folgt, veranschaulichen:

Bezeichnet man die thermodynamische Zustandsfunktion G als das *Gibbs*sche thermodynamische Potential, so heißt seine partielle Ableitung nach der molaren Menge n_i bei konstantem Druck und konstanter Temperatur die „partielle freie molare Energie" μ_i.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,\, nj\,(j \neq i)} \tag{6}$$

[6] *F. Gölles*, Mh. Chem. **91**, 669 (1960).

Bezeichnen wir zur Unterscheidung die beiden Phasen mit den Indizes ′ und ″, so finden wir als Gleichgewichtsbedingung:

$$d(G' + G'')_{p,T} = (\mu_2' - \mu_2'')_{p,T}\, dn_2 = [(\mu_2^{*\prime} - \mu_2^{*\prime\prime})_{p,T} + (\mu_2' - \mu_2'')_{p,T}] \cdot dn_2 = 0$$

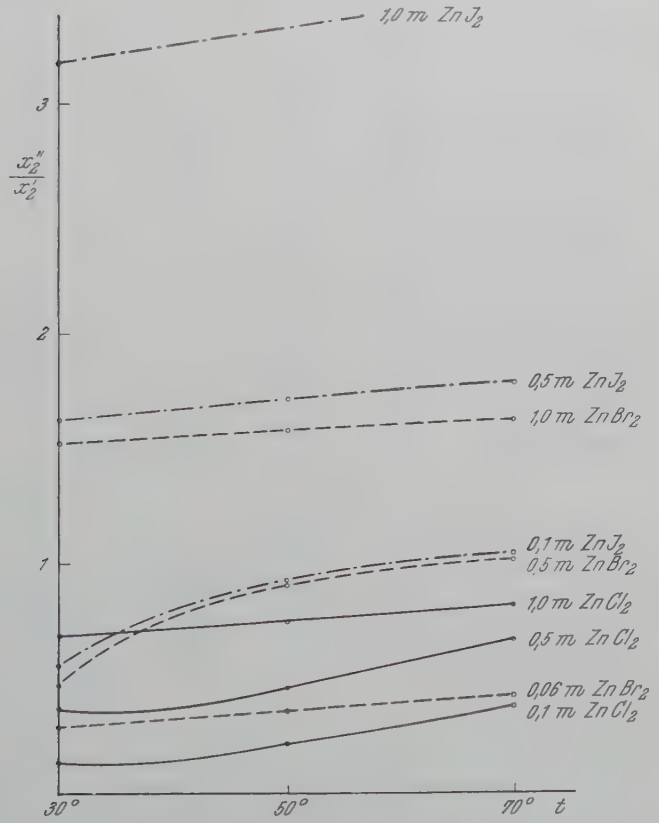


Abb. 2b. Verlauf der Funktion x_2''/x_2'

Unter Berücksichtigung der Zerlegung der chemischen Potentiale in Standard- und Restpotential ergibt sich hieraus sofort

$$\frac{a_2'}{a_2''} = e^{-\frac{\mu_2' - \mu_2''}{RT}} = C^{7} \tag{7}$$

C ist eine nur von Druck und Temperatur abhängige Konstante.

Man hatte also durch Ermittlung von C auf Grund der durchgeführten Verteilungsversuche zu entscheiden, welche der beiden oben angeführten

[7] *G. Kortüm*, „Elektrolytlösungen", Leipzig, 1941.

Tabelle 3. Aktivitätskoeffizienten f'', Aktivitätenquotienten a''/a' sowie deren Kehrwerte, für die Zn-Halogenide, berechnet aus den Verteilungsversuchen der Tab. 2

Nr.	$\frac{x_2'}{x_2''}$	$\frac{x_2' \cdot f'}{x_2''}$	f''	$a_2'' \cdot 10^3$	$a_2' \cdot 10^3$	$\frac{a_2''}{a_2'}$	$\frac{a_2'}{a_2''}$ (Mittel)
1. $ZnCl_2$							
30°							
1	6,76	3,46	0,635	0,22	1,208	0,182	
2	4,54	1,98	0,363	0,392	2,27	0,173	
3	3,33	1,33	0,246	0,608	3,28	0,185	5,53
4	2,70	1,00	0,184	0,735	4,00	0,184	
5	1,74	0,59	0,108	0,961	5,25	0,183	
6	1,45	0,46	0,084	1,053	5,85	0,181	
7	1,44	0,45	0,083	1,135	6,22	0,183	
50°						Mittel:	0,181
1	4,76	2,26	0,580	0,279	1,08	0,258	
2	2,66	1,06	0,272	0,510	1,98	0,258	
3	2,59	0,90	0,251	0,780	2,80	0,278	4,14
4	2,18	0,69	0,178	0,836	3,32	0,252	
5	1,59	0,445	0,114	1,09	4,28	0,255	
6	1,33	0,35	0,089	1,20	4,68	0,256	
7	1,33	0,34	0,087	1,26	4,92	0,256	
70°						Mittel:	0,259
1	2,62	1,22	0,436	0,362	1,05	0,345	
2	2,04	0,75	0,268	0,639	1,76	0,363	
3	1,58	0,44	0,157	0,703	2,18	0,323	
4	1,48	0,41	0,146	0,895	2,50	0,358	2,84
5	1,06	0,25	0,09	1,20	3,26	0,368	
6	1,15	0,25	0,09	1,29	3,60	0,358	
7	1,24	0,25	0,09	1,38	3,95	0,350	
2. $ZnBr_2$						Mittel:	0,352
30°							
1	3,39	1,98	0,88	0,336	0,755	0,445	
2	6,25	3,20	1,42	0,865	1,950	0,445	
3	2,75	1,39	0,617	1,41	3,24	0,435	
4	2,12	1,07	0,475	2,52	4,50	0,560	2,18
5	0,92	0,48	0,213	3,16	6,95	0,454	
6	0,74	0,39	0,173	3,55	8,04	0,442	
7	0,66	0,36	0,160	4,04	9,14	0,444	
50°						Mittel:	0,460
1	2,88	1,65	0,915	0,406	0,726	0,559	
2	4,65	2,31	1,27	1,05	1,925	0,546	
3	3,51	1,65	0,915	1,67	3,04	0,550	1,74
4	1,10	0,51	0,282	2,27	4,14	0,550	
5	0,87	0,40	0,233	3,39	6,11	0,554	
6	0,69	0,32	0,175	3,73	6,78	0,550	
7	0,63	0,29	0,158	4,07	7,46	0,546	
						Mittel:	0,550

Fortsetzung der Tabelle 3

Nr.	$\frac{x_2'}{x_2''}$	$\frac{x_2' \cdot f'}{x_2''}$	f''	$a_2'' \cdot 10^3$	$a_2' \cdot 10^3$	$\frac{a_2''}{a_2'}$	$\frac{a_2'}{a_2''}$ (Mittel)
70°							
1	2,42	1,36	0,935	0,483	0,702	0,702	
2	3,43	1,67	1,16	1,28	1,84	0,700	
3	4,53	2,10	1,45	2,11	2,99	0,705	
4	0,98	0,42	0,289	2,63	3,88	0,680	1,55
5	0,84	0,35	0,241	3,66	5,36	5,36	
6	0,65	0,26	0,179	4,01	5,76	0,696	
7	0,61	0,24	0,165	4,34	6,30	0,690	
3. ZnJ_2						Mittel: 0,693	
30°							
1	1,76	1,08	0,90	1,03	1,158	0,89	
2	1,18	0,832	0,694	2,27	2,72	0,835	
3	1,14	0,667	0,567	3,22	3,79	0,85	1,18
4	0,616	0,378	0,315	3,98	4,79	0,83	
5	0,37	0,259	0,216	5,63	6,63	6,85	
6	0,34	0,255	0,213	6,60	7,92	0,835	
7	0,314	0,248	0,206	7,62	9,26	0,825	
50°						Mittel: 0,845	
1	1,11	0,630	0,926	1,55	1,05	1,48	
2	1,24	0,668	0,980	3,73	2,53	1,475	
3	0,80	0,444	0,652	5,17	3,52	1,47	
4	0,58	0,335	0,493	6,49	4,42	1,49	0,695
5	0,39	0,249	0,366	9,32	6,23	1,50	
6	0,33	0,231	0,340	10,70	7,15	1,47	
7	0,30	0,214	0,314	11,90	8,10	1,47	
70°						Mittel: 1,44	
1	0,93	0,516	0,974	1,84	0,979	1,88	
2	1,11	0,564	1,06	4,44	2,34	1,89	
3	0,75	0,396	0,746	6,20	3,28	1,89	
4	0,56	0,327	0,617	8,34	4,12	2,02	0,540
5	0,36	0,217	0,409	10,6	5,60	1,89	
6	0,29	0,180	0,340	11,4	6,01	1,89	
7	0,26	0,171	0,322	12,9	6,84	1,89	
						Mittel: 1,85	

Funktionen für den untersuchten Konzentrationsbereich die Konstanz von C erwarten ließ.

Es zeigte sich, daß die Funktion

$$\frac{x_2''}{x_2'}(t)$$

die gestellten Bedingungen erfüllte und zur Berechnung der gewünschten Aktivitätskoeffizienten sich als brauchbar erwies.

Die letzte Spalte der Tab. 3 bringt den Mittelwert aller in den Versuchen jeweils gefundenen Ausdrücke a'_2/a''_2, die nach Gl. (7) die Bedingung erfüllen müssen, eine nur von Druck und Temperatur abhängige Konstante darzustellen. Die Werte von K_3 waren innerhalb der Versuchsfehler in recht befriedigendem Ausmaße konstant. Ferner sollte nach Gl. (7) der Kehrwert von K_3 mit steigender Temperatur nach Eins konvergieren. Innerhalb des Rahmens der vorliegenden Versuche konnte jedoch fürs erste nur festgestellt werden, daß zwar beim $ZnCl_2$ und beim

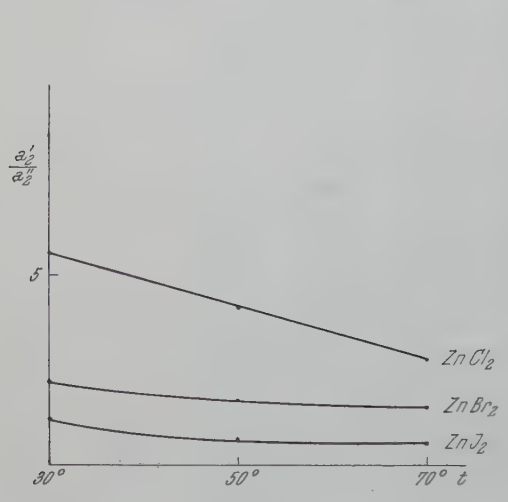


Abb. 3

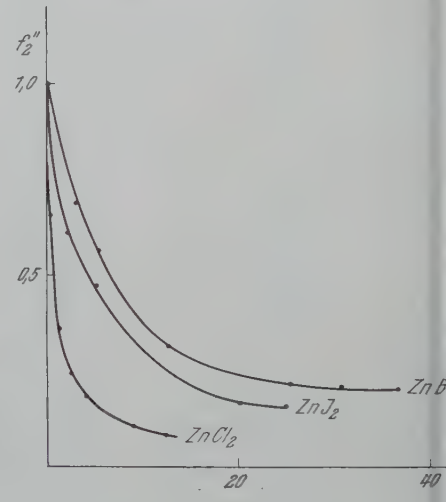


Abb. 4

Abb. 3. Verlauf der Konstanten a_2'/a_2'' mit steigender Temperatur für die drei Zinkhalogenide
Abb. 4. Aktivitätskoeffizienten der Zn-Halogenide in der wässerigen Butanolschicht in Abhängigkeit vom Gehalt der Schicht an Zinksalz (Versuchstemp. 30°)

$ZnBr_2$ innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches von 30 bis 70° C die genannten Werte abnahmen, doch nichts darüber ausgesagt werden, ob und wann der Grenzwert 1 erreicht wird. Das ZnJ_2 verhält sich hier abweichend von den beiden anderen untersuchten Salzen. Der Koeffizient nimmt hier bei steigender Temperatur Werte an, die sich als kleiner als 1 erwiesen. Auch hier kann über den weiteren Verlauf der Funktion nichts ausgesagt werden (Abb. 3).

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß weitere thermodynamische Berechnungen, insbesondere die Einführung der Entropiewerte in die Formel (7), zur Ansicht berechtigen, hiedurch weitere Aufschlüsse über den Funktionsverlauf zu erhalten.

In der nächsten Mitteilung wird über das Verteilungsverhalten der Zn-Halogenide im System Wasser—Phenol berichtet und die dort erhaltenen Resultate werden in Beziehung zu den Ergebnissen der vorliegenden Mitteilung gesetzt und erörtert werden.

Abb. 4 zeigt den Verlauf der Aktivitätskoeffizienten f_i'', die aus den Verteilungsversuchen berechnet wurden, für eine Versuchstemperatur von 30°.

Die errechneten Aktivitätskoeffizienten mußten jedoch zeichnerisch noch korrigiert werden, da besonders bei höheren Temperaturen die Versuchsgenauigkeit, vor allem bei den Versuchslösungen geringeren Salzgehaltes, Fehler aufwies. Im ganzen gesehen, erwiesen sich die Werte der Tab. 3 als hinreichend genau, doch wurden beim $ZnBr_2$ und ZnJ_2 die Werte von f'' auf Grund der durchgeführten Korrektur wie folgt geändert:

$ZnBr_2$	30°	50°	70°
1	0,911	0,915	
2	0,890	0,82	0,84
3		0,700	0,77
ZnJ_2			
1			0,94
2		0,82	0,87

Die übrigen Werte zeigten sich als zuverlässig und geben den angenäherten Verlauf der Aktivitätskoeffizienten mit steigendem Gehalt der wasserhältigen Butanolschicht an Zn-Salz gut wieder.

Die Phosphor—Wasserstoff-Bindung im Infrarot

Von

H. Schindlbauer und **E. Steininger**

Aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Mai 1961)

An 23 primären und sekundären Phosphinen wird die Lage der ν-, δ- und γ-PH-Schwingung im Bereich von 2—15 μ untersucht. Durch Austausch des Wasserstoffs am Phosphor gegen Deuterium, der leicht mit Deuteriumoxyd gelingt, war auch die Untersuchung der PD-Bindung möglich. In Verbindungen vom Typ $R_3P \cdot HX$ wird an Hand des Auftretens einer PH-Bande die kovalente Bindung des Wasserstoffs an den Phosphor und damit die Oniumstruktur dieser Verbindung aufgezeigt.

Durch die besonders in letzter Zeit veröffentlichten Darstellungsmöglichkeiten für primäre und sekundäre Phosphine haben diese Substanzen größeres Interesse erlangt. Einerseits führt die Reduktion der leicht zugänglichen Derivate des fünfbindigen Phosphors[1, 2, 3], andererseits auch der Aufbau aus Phosphorwasserstoff[4, 5], zu diesen Verbindungen. Daher wurde es interessant, diese Substanzen infrarot-spektroskopisch zu untersuchen und besonders die Phosphor—Wasserstoff-Bindung zu betrachten.

In den bisherigen Arbeiten war vor allem die PH-Bindung an sauerstoffhaltigen Phosphorverbindungen untersucht werden[6]. So wird z. B.

---

[1] *F. Pass* und *H. Schindlbauer*, Mh. Chem. **90**, 148 (1959).

[2] *F. Pass*, *E. Steininger* und *H. Schindlbauer*, Mh. Chem. **90**, 792 (1959).

[3] Übersicht: *L. Horner* und *H. Hoffmann* in „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie", Bd. II, Verlg. Chemie 1960, S. 108.

[4] *N. Kreutzkamp*, Chem. Ber. **87**, 919 (1954).

[5] *H. Albers* und *W. Schuler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 23 (1943).

[6] *L. J. Bellamy*, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, 2. Aufl., London 1959.

der Bereich der PH-Schwingung von Phosphonsäuredialkylestern mit 2430 — 2300 cm^{-1} angegeben[7], bzw. von anderen Autoren[8] mit 2440 bis 2350 cm^{-1}. Wir haben einige weitere Verbindungen dieser Gruppe aufgenommen (Tab. 1).

Tabelle 1. PH-Absorptionsfrequenzen einiger Phosphonsäuredialkylester

Di-n-Propylester	2415 cm^{-1}
Di-n-amylester	2415 cm^{-1}
Di-n-hexylester	2415 cm^{-1}
Di-iso-butylester	2420 cm^{-1}

Sie fügen sich gut in den angegebenen Schwingungsbereich ein und wir möchten aus all diesen Daten als Schwingungsbereichangabe 2440 bis 2350 cm^{-1} vorziehen. Daneben wurde bisher die PH-Bindung auch in Monoarylphosphinsäurealkylestern, Monoalkylphosphinsäuren und Phosphinsäureestern[8-11] untersucht, wobei sich ein Bereich von 2440 bis 2280 cm^{-1} ergibt. Durch Deuterierung von Phenylphosphinsäure mit D_2O wurde die PH-Absorption bei 2381 cm^{-1} durch die PD-Absorption bei 1750 cm^{-1} ersetzt. Die in jüngster Zeit dargestellten Dialkylphosphinoxyde[12] zeigen die PH-Absorption bei etwas tieferen Wellenzahlen (2335 — 2280 cm^{-1}). In den gleichen Bereich gehören[13] die Dialkyl- und Diarylphosphinsulfide mit 2320 cm^{-1}.

Von primären und sekundären Phosphinen gibt es bis jetzt nur sehr wenige veröffentlichte Spektren und Zuordnungen für die PH-Absorption. Bei Trifluormethyl- und Di-(trifluormethyl)-phosphin wird sie mit 2370 und 2320 cm^{-1} angegeben[14], bei gasförmigem Dimethylphosphin[15] mit 2290 cm^{-1}. Für gasförmiges Methylphosphin[16] liegt die ν-PH-Schwingung bei 2310 und 2311,5 cm^{-1} und die Deformationsschwingung bei 1093 cm^{-1}; die gleichen Zuordnungen für gasförmiges SiH_3PH_2 lauten: 2310, 2312 und 1068 cm^{-1}. Letzterer Verbindung wird noch eine γ-PH-Schwingung bei 627 cm^{-1} zugeschrieben. Schließlich geben

---

[7] *D. E. C. Corbridge* und *E. J. Lowe*, J. Chem. Soc. [London] **1954**, 493.

[8] *L. W. Daasch* und *D. C. Smith*, Analyt. Chem. **23**, 853 (1951).

[9] *F. W. Bennet, H. J. Emeleus* und *R. N. Haszeldine*, J. Chem. Soc. [London] **1954**, 3896.

[10] *C. I. Meyrich* und *H. W. Thompson*, J. Chem. Soc. [London] **1950**, 225.

[11] *L. J. Bellamy* und *L. Beecher*, J. Chem. Soc. [London] **1952**, 475 und 1701.

[12] *C. D. Miller, R. C. Miller* und *W. Rogers, jr.*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1562 (1958).

[13] *G. Peters*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4751 (1960).

[14] DMS-Kartei, S-Karten Nr. 262 und 261.

[15] *H. C. Beachel* und *B. Katlafsky*, J. Chem. Phys. **27**, 182 (1957) u. DMS-Kartei, S-Karte Nr. 3698.

[16] *H. R. Linton* und *E. R. Nixon*, Spectrochim. Acta **1959**, 146.

Burg und *Slota*[17] die Lage der PH-Valenzschwingung für das cyclische Phosphin C_4H_8PH bei 2280 cm^{-1} an. Schon länger bekannt ist das Spektrum von gasförmigem PH_3[18].

Wir haben eine Reihe primärer und sekundärer Phosphine im Gebiet von 2 bis 15 μ aufgenommen (Tab. 2). Die Abb. 1 zeigt die Veränderungen der Spektren von n-Dodecylchlorid, -amin und -phosphin in anschaulicher Weise.

Tabelle 2. Die Kennzahlen der aufgenommenen Phosphine

	Sdp. °C/mm Hg	n_D^{20}	d^{20}
n-Butylphosphin	76/760	1,4372	0,7693
tert. Butylphosphin	54/760	1,4252	0,7360
n-Hexylphosphin	128/760	1,4482	0,7909
n-Heptylphosphin	150/760	1,4517	0,8002
n-Octylphosphin	169/760	1,4548	0,8082
n-Nonylphosphin	187/760	1,4571	0,8122
n-Decylphosphin	145/100	1,4591	0,8163
n-Dodecylphosphin	176/100	1,4622	0,8227
n-Tetradecylphosphin	199/100	1,4632	0,8268
n-Hexadecylphosphin	167/12	1,4648	0,8281
n-Octadecylphosphin	188/10	1,4651	0,8289
Cyclopentylphosphin	121/760	1,4899	0,8818
Cyclohexylphosphin	138/760	1,4860	0,8750
Di-n-Butylphosphin	153/760	1,4552	0,8078
Di-n-Octylphosphin	173/15	1,4647	0,8302
Hexylpropylphosphin	194/760	1,4579	—
n-Dodecylbutylphosphin	122/2	1,4593	0,8221
Phenylphosphin	160/760	1,5796	—
Tolylphosphin	178/760	1,5670	—
p-Äthylphenylphosphin	97/12	1,5512	—
Diphenylphosphin	150/12	1,6269	—

Gerade bei langkettigen Alkylverbindungen zeigt das Spektrum nur wenige und charakteristische Banden. Das Dodecylchloridspektrum gibt im NaCl-Bereich nur die Schwingungen der n-$C_{12}H_{25}$-Gruppe wieder. Die im n-Dodecylamin auftretenden zusätzlichen Banden wurden der NH- und NC-Bindung zugeordnet[6]: Bei 3460 und 3350 cm^{-1} die beiden Valenzschwingungen primärer Amine, bei 1610 die NH-Deformationsschwingung, bei 790 cm^{-1} die der assoziierten NH-Gruppe und bei 1070 cm^{-1} die der CN-Valenzschwingung primärer Amine. Beim Phosphin hingegen zeigen sich gegenüber dem Dodecylchlorid folgende

[17] *A. B. Burg* und *P. J. Slota, jr.*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2148 (1960).
[18] *N. H. Nielson*, J. Chem. Phys. **20**, 759 (1952); *M. Conaghie* und *N. H. Nielson*, J. Chem. Phys. **21**, 1836 (1953).

neue Banden: 2280, 1075 und 805 cm^{-1}. Alle primären und sekundären aliphatischen und aromatischen Phosphine geben bei 2285 — 2270 cm^{-1} eine starke Bande, die leicht der PH-Valenzschwingung zugeordnet werden kann, die also gegenüber den sauerstoffhaltigen Phosphorverbindungen bei etwas größeren Wellenlängen liegt. Es soll hier auch er-

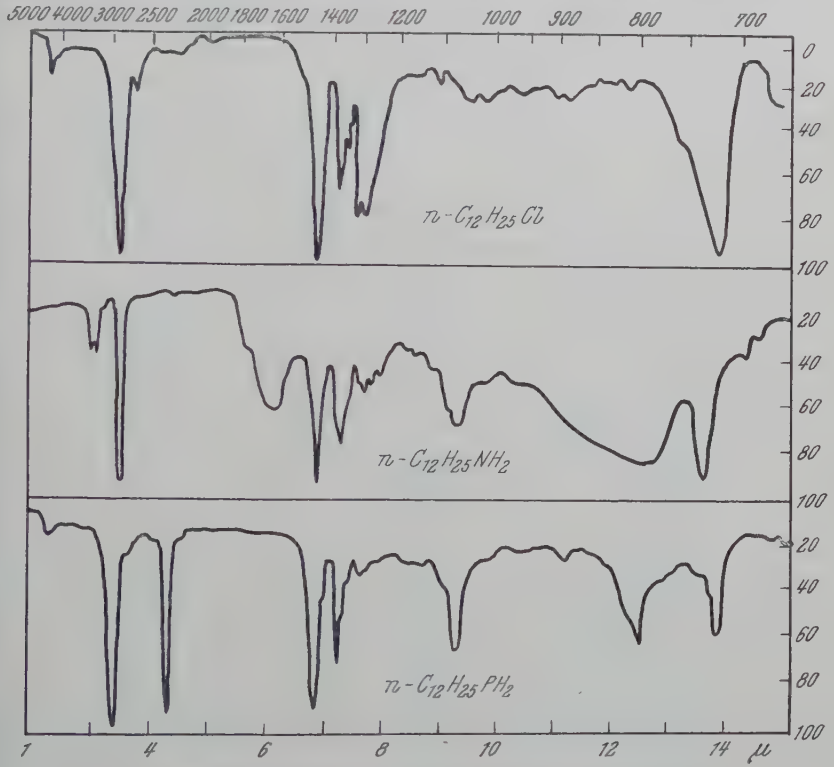


Abb. 1. Vergleich der Spektren von n-Dodecylchlorid, -amin und -phosphin

wähnt werden, daß diese Bande bei einigen Phosphinen bei hoher Auflösung zwei schwache Nebenbanden zeigt; z. B. Hexylphosphin (Hauptbande 2280): 2330 und 2375 cm^{-1}, oder Hexylbutylphosphin (2275): 2320 und 2350 cm^{-1}. Die zweite charakteristische Schwingung im Bereiche von 1080 — 1070 cm^{-1} ist ebenfalls lagestabil und für primäre Alkyl- und Arylphosphine gleich. Bei sekundären Phosphinen ist sie nicht so deutlich nachzuweisen und spaltet in zwei Banden auf. Während bei den Aminen hier die CN-Valenzschwingung liegt, müssen wir bei den Phosphinen diese Bande der PH-Deformationsschwingung in der Ebene (δ-PH) zuschreiben (siehe Deuterierung). Die Bande von 820 — 800 cm^{-1}, die ebenfalls in allen diesen Phosphinen auftritt, entspricht wahrschein-

lich der Deformationsschwingung dieser Bindung senkrecht zur Ebene (γ-PH). Diese Bande ist häufig breit — wenn auch nicht so breit wie bei den Aminen — und ihre Intensität nimmt mit zunehmender Kettenlänge der Alkylgruppe deutlich ab. Die Breite der Bande könnte eventuell wie beim Stickstoff mit einer Assoziation in Zusammenhang gebracht werden. Eine deutliche Verschiebung der CH-Schwingungsbanden durch Einführen der PH_2-Gruppe in das Molekül tritt nicht auf. Tab. 3 gibt die Bandenlagen in den einzelnen Phosphinen wieder.

Tabelle 3. Bandenlage bei den einzelnen Phosphinen

	ν PH cm^{-1}	δ PH cm^{-1}	γ PH cm^{-1}
n-Butylphosphin	2286	1080	810 br
tert. Butylphosphin	2282	1075	798
n-Hexylphosphin	2275	1073	810 br
n-Heptylphosphin	2276	1080	815
n-Octylphosphin	2280	1074	802
n-Nonylphosphin	2284	1075	805
n-Decylphosphin	2282	1074	802
n-Dodecylphosphin	2280	1075	805
n-Tetradecylphosphin	2280	1075	802
n-Hexadecylphosphin	2280	1078	802
n-Octadecylphosphin	2278	1080	803
Mittelwerte:	2280 ± 6	1077 ± 4	805 ± 10
Cyclopentylphosphin	2284	1080	797
Cyclohexylphosphin	2280	1075	798
Di-n-Butylphosphin	2270	1096, 1050	804
Di-n-Octylphosphin	2282	1096, 1042	802
Hexylpropylphosphin	2274	1088, 1045	812
Hexylbutylphosphin	2270	1098, 1055	803
n-Dodecylbutylphosphin	2284	1094, 1058	804
n-Hexadecylbutylphosphin	2280	1094, 1059	802
Mittelwerte:	2276 ± 8	1091 ± 5, 1053 ± 10	805 ± 7
Phenylphosphin	2280	1072	824
Tolylphosphin	2275	1070	820
p-Äthylphenylphosphin	2275	1070	812
Mittelwerte:	2277 ± 3	1071 ± 1	818 ± 6
Diphenylphosphin	2270	?	805

br = breit

Zum Beweis, daß es sich bei diesen Banden tatsächlich um PH-Schwingungen handelt, haben wir einige Phosphine deuteriert. Da der Wasserstoff am Phosphor metallisierbar ist, muß es sich um einen direkt austauschbaren Wasserstoff handeln. Auch bei den Aminen tauschen

die Wasserstoffe sehr rasch aus, wie z. B. am Methylamin, Dimethylamin[19] und Anilin[20] gezeigt wurde. Durch Schütteln des Phosphins mit dem gleichen Volumteil D_2O läßt sich in einfacher Austauschreaktion unter Gleichgewichtseinstellung der Wasserstoff tatsächlich durch Deuterium ersetzen. Die Banden der Phosphor—Wasserstoff-Valenz- und Deformationsschwingungen werden bei der Deuterierung alle bathochrom verschoben, wie dies bei einem X—H → X—D-Austausch durch Ver-

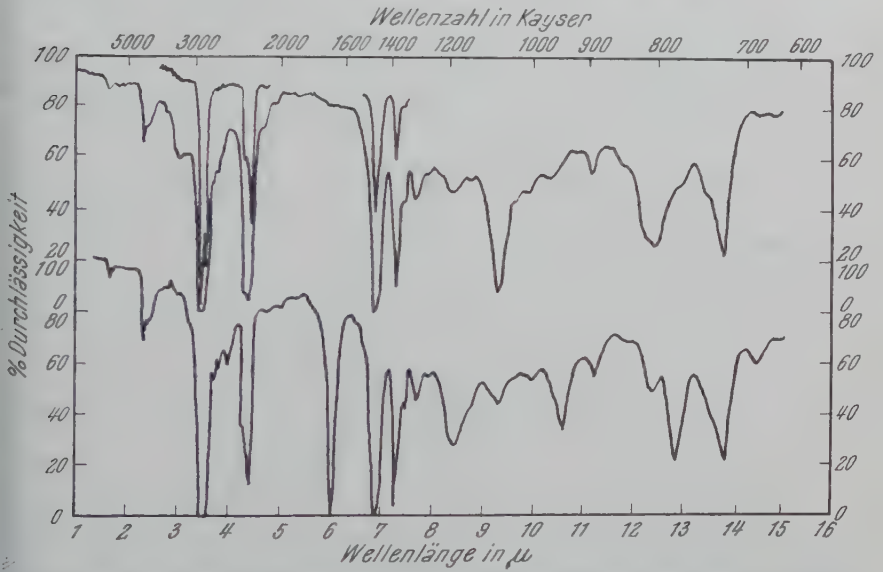


Abb. 2. Das Spektrum des Dodecylphosphins (oben) und des teilweise deuterierten Dodecylphosphins (unten)

größerung der schwingenden Masse ganz allgemein auftritt. Das zusätzliche Erscheinen der PD-Schwingungen im n-Dodecylphosphin zeigt Abb. 2.

Aus der Intensitätsabnahme der PH-Banden und dem Auftreten der neuen Banden, besonders bei 1670, 944 und 778 cm^{-1}, ist der erfolgte Austausch leicht sichtbar. In der Tab. 4 sind für einige Phosphine die Banden, die durch den PH → PD-Austausch verändert werden, zusammengestellt.

Die in den deuterierten Phosphinen außerdem noch auftretenden Banden bei 1185 und 943 cm^{-1} dürften von der Gruppierung —P$\begin{smallmatrix}H\\D\end{smallmatrix}$ stam-

[19] *P. Goldfinger* und *W. Lasareff*, C. r. hebdomad. Acad. Sci. **200**, 1671 (1935).

[20] *M. Harada* und *T. Titani*, Bull. Chem. Soc. Japan **10**, 554 (1935) und **11**, 465 (1936).

men. Die der γ-PH-Bande entsprechende γ-PD-Schwingung liegt bei Wellenlängen über 15 μ und konnte mit unserer Optik nicht bestimmt werden.

Tabelle 4. Die Wellenzahlen (in cm^{-1}) für einige teilweise deuterierte Phosphine[a]

	ν-PH	ν-PD	δ-PH	δ-PD	γ-PH
PH_3, PD_3[b]	2330	1680	1120	810	—
n-Hexylphosphin	2275	1670	1073	777	810
Dodecylphosphin	2280	1670	1075	778	805
Phenylphosphin	2280	1670	1072	775	814
Dodecylbutylphosphin	2284	1665	1094, 1058	780	804

a Die CH-Schwingungen wurden hier nicht berücksichtigt.
b *E. R. Nixon*, J. phys. Chem. **60**, 1054 (1956).

Daraus ergibt sich für die ν-PD-Schwingung ein Bereich von 1670 bis 1665 cm^{-1} und für die δ-PD 780—770 cm^{-1}.

Ein Vergleich der PH-Valenzschwingungsbanden der Phenylphosphinsäure und des Phenylphosphins ergibt folgende Werte:

	Phenylphosphinsäure	Phenylphosphin
ν-PH	2381 cm^{-1}	2280 cm^{-1}
ν-PD	1750 cm^{-1}	1665 cm^{-1}

Die Bandenverschiebung beträgt im ersten Fall 631 und im zweiten 615 cm^{-1}. Das Verhältnis $\nu H/\nu D$ errechnet sich zu 1,36 bzw. 1,37. Diese beiden Zahlen wurden auch als Grenzwerte für alle untersuchten deuterierten Phosphine erhalten.

Es wurde in der letzten Zeit immer häufiger die Vermutung ausgesprochen, daß die Salze tertiärer Phosphine mit Säuren, z. B. $R_3P \cdot HX$ als Oniumstruktur $[R_3PH]X$ vorliegen müssen. Am $(C_6H_5)_3PHFeCl_4$ wurde eine sehr schwache Bande zwischen 2400—2300 cm^{-1} als PH-Bindung vermutet[21]. Wir haben die Spektren von $[(C_6H_5)_3PH]J$ und $[(C_6H_5)_2(C_2H_5)PH]Cl$ aufgenommen und finden bei 2200 bzw. 2410 cm^{-1} eine intensive, scharfe Bande, die nur von einer kovalenten PH-Bindung herrühren kann, wodurch die Phosphoniumstruktur dieser Salze als gesichert gelten kann.

Eine Zusammenstellung aller bisher angegebenen ν-PH-Frequenzen ist in Tab. 5 gegeben.

Die IR-Spektren wurden mit Doppelstrahlspektrophotometern (Perkin Elmer 21 und Beckman IR 4) im NaCl-Bereich aufgenommen. Die Sub-

[21] *J. C. Sheldon* und *S. Y. Tyree, jr.*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2117 (1958).

Tabelle 5. Lage der ν-PH-Bande

Phosphonsäuredialkylester	$(RO)_2P(O)H$	2440—2350 cm^{-1}
Monoalkylphosphinsäuren	$RHP(O)OH$	2440—2380 cm^{-1}
Monoarylphosphinsäurealkylester	$RHP(O)OR$	~ 2350 cm^{-1}
Phosphinsäureester	$H_2P(O)OR$	2400—2280 cm^{-1}
Dialkylphosphinoxyde	$R_2P(O)H$	2335—2280 cm^{-1}
Diarylphosphinsulfide	$R_2P(S)H$	2320 cm^{-1}
Alkyl(Aryl)phosphine	RPH_2	2290—2270 cm^{-1}
Dialkyl(aryl)phosphine	R_2PH	
Triaryl(alkyl)phosphoniumsalze	$[R_3PH]X$	2410 –2200 cm^{-1}

stanzen wurden als reine Flüssigkeiten gemessen, mit Ausnahme der Salze der Halogenwasserstoffsäuren, die als KBr-Preßlinge untersucht wurden.

Herrn Prof. Dr. *Hermann Zorn* danken wir für sein ständiges Interesse an dieser Arbeit.

Zur Thermodynamik des Systems Wasser—Triäthylamin

Von

F. Kohler, H. Arnold* und **R. J. Munn****

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 15 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Mai 1961)

Es wurde die Schmelzkurve des Systems Wasser(1)- Triäthylamin bis zu einem Molenbruch des Amins $x_2 = 0{,}60$ bestimmt. Damit wurden die Messungen von *Pickering*[1] und die genaueren Ergebnisse von *Sommerville*[2] im wesentlichen bestätigt. Doch erlaubte die gesteigerte Genauigkeit unserer Messungen die Festlegung der inkongruent schmelzenden Verbindung zu $3\ H_2O \cdot Et_3N$ (und nicht $2\ H_2O \cdot Et_3N$), ein Ergebnis, das wir durch Analysen des Bodenkörpers sicherten.

Ferner ermöglichte die gesteigerte Genauigkeit eine thermodynamische Auswertung der Schmelzkurve. Aus dem Ast der Schmelzkurve, welcher der Primärkristallisation von Eis entspricht (von $x_2 = 0$ bis $x_2 = 0{,}327$), wurde der Aktivitätskoeffizient von Wasser berechnet und die Funktion $\log f_1/x_2^2$ gebildet. Diese Funktion zeigt zwischen $x_2 = 0{,}03$ und $x_2 = 0{,}04$ einen plötzlichen Anstieg von schwach negativen auf stark positive Werte (größer als 3). Dieser Anstieg entspricht früheren Befunden an den Systemen Trichlorbenzol—Hexan[3] und Anilin—Cyclohexan[3] sowie Wasser—Dioxan[4], ist aber hier ganz besonders stark ausgeprägt. Um den Ast der Schmelzkurve, bei dem die Verbindung auskristallisiert, auswerten zu können, wurden zunächst die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten unter Heranziehung von Daten einer früheren Arbeit[5] für die entsprechenden Konzentrationen und Temperaturen extrapoliert. Damit konnte aus der

* Gegenwärtige Adresse: Institut für Physikalische Chemie der Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale, DDR.

** Gegenwärtige Adresse: Department of Physical and Inorganic Chemistry, The University, Bristol 8, England.

[1] *S. U. Pickering*, J. Chem. Soc. [London] **63**, 181 (1893).

[2] *W. C. Somerville*, J. Physic. Chem. **35**, 2412 (1931).

[3] *R. J. Munn* und *F. Kohler*, Mh. Chem. **91**, 381 (1960).

[4] *F. Kohler*, Mh. Chem. **88**, 408 (1957).

[5] *F. Kohler*, Mh. Chem. **88**, 388 (1957).

Schmelzkurve die thermodynamische Dissoziationskonstante der Verbindung, der Schmelzpunkt der undissoziierten Verbindung und die Summe von deren Dissoziationswärme und Schmelzwärme ermittelt werden. Für die Dissoziationswärme allein kann ein Mindestwert angegeben werden.

Zur Interpretation der hohen Dissoziationswärme der Verbindung gegenüber dem neutralen Wert der Dissoziationskonstanten wurde das *Eucken*sche Wassermodell[6] herangezogen und das Dissoziationsgleichgewicht der Verbindung als Austauschgleichgewicht mit dem Vierassoziat des Wassers angesehen:

$$(3\ H_2O \cdot Et_3N) + (H_2O)_1 = (H_2O)_4 + Et_3N$$

Schließlich wurde auf Grund von UV-Spektren der Prozentgehalt von nicht an Wasser gebundenem Amin in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur ermittelt. Damit und mit Hilfe des *Eucken*schen Wassermodells konnten unter vereinfachenden Annahmen die Aktivitätskoeffizienten der freien Triäthylaminmoleküle, der Verbindung und der Einermoleküle des Wassers bei 0° C und bei 15° C berechnet werden. Es ergibt sich, daß die Verbindung von Wasser wesentlich besser aufgenommen wird als freies Amin, während sie in Amin kaum besser aufgenommen wird als das in ihr enthaltene Wasser in Form von Einermolekülen. Anders ausgedrückt, die Verbindung vermittelt die Lösung von Amin in Wasser, kaum aber die Lösung von Wasser in Amin. Mit steigender Temperatur nimmt die Konzentration der Verbindung stark ab, vornehmlich wegen der Verschiebung des Verhältnisses zwischen Einer- und Vierermolekülen des Wassers auf die Seite der Einermoleküle. Damit verringert sich entsprechend der lösungsvermittelnde Einfluß besonders in wasserreichen Mischungen, und es kommt zuerst dort zur Phasentrennung.

I. Einleitung

Das System Wasser—Triäthylamin ist in den letzten Jahren recht intensiv bearbeitet worden. Die zusätzliche freie Mischungsenthalpie ΔG_z des Systems wurde zwischen 0° C und 18° C von *Kohler*[7] auf Grund von Totaldruckmessungen angegeben. Ferner wurde in dieser Arbeit die Volumenänderung beim Mischen ΔV gemessen und die Mischungswärme ΔH aus der Temperaturabhängigkeit von ΔG_z berechnet. Diese Werte von ΔH wurden durch orientierende Messungen der Mischungswärme von *Copp* und *Everett*[8] einerseits, *Bellemans*[9] andererseits im wesentlichen bestätigt. Eine genaue Vermessung der Entmischungskurve durch *Kohler* und *Rice*[10] führte[5] zu verbesserten Werten von ΔG_z bei 18° C. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch eine genaue Vermessung der Schmelzkurve einerseits genaue Angaben für die Aktivitätskoeffi-

[6] *A. Eucken*, Z. Elektrochem. **52**, 255 (1948).
[7] *F. Kohler*, Mh. Chem. **82**, 913 (1951).
[8] *J. L. Copp* und *D. H. Everett*, Discuss. Faraday Soc. **5**, 174 (1953).
[9] *A. Bellemans*, J. Chem. Physics **21**, 368 (1953).
[10] *F. Kohler* und *O. K. Rice*, J. Chem. Physics **26**, 1614 (1957).

zienten bei 0° C zu erhalten, andererseits ein quantitatives Maß für den Einfluß der Verbindungsbildung zu bekommen.

Eine wertvolle Ergänzung zu den bisher genannten Arbeiten liefern Studien, die auf Anregung von *Everett*[11] ausgeführt wurden sowie genaue Messungen von ΔH bei 15° C durch *Matizen* und *Kuskova*[12]. Weiters sind neue Dampfdruckmessungen russischer Autoren zu erwähnen[13, 14].

[11] Zunächst wurde die Vermessung der Entmischungskurve von *Kohler* und *Rice* bestätigt (*R. J. Munn*, vorgetragen auf dem Symposium über Thermodynamik der *IUPAC*, Fritzens-Wattens, August 1959; wird in dem entsprechenden Sammelband veröffentlicht). Ferner wurden bei 4° C, 10° C und bei 18° C Dampfdrucke bestimmt (*J. F. Counsell*, Thesis, Bristol 1959); erst nach Fertigstellung des Manuskripts vorliegender Arbeit erhielten die Autoren Kenntnis von daraus berechneten ΔG_z-Werten (berechnet ohne Korrektur für die Nichtidealität der Dampfphase). Sie sind in Abb. 15 mit den

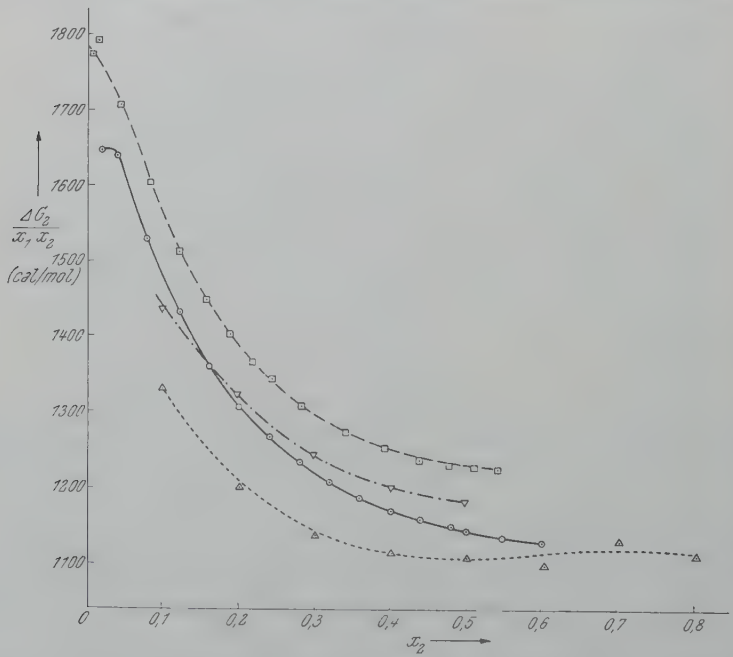


Abb. 15. $\Delta G_z/x_1 x_3$ von Wasser(1)—Triäthylamin (in cal/mol); ——— diese Arbeit (Messungen der Schmelzkurve), 0° C; - - - - - - - nach Dampfdruckmessungen von *Counsell*, 4° C; —·—·— dieselbe Kurve korrigiert auf 0° C; ····· nach Dampfdruckmessungen von *Kohler*, 0° C[7]

Werten verglichen, die aus dieser Arbeit folgen sowie mit den etwas weniger genauen Messungen von *Kohler*[7].

[12] *E. V. Matizen* und *N. V. Kuskova*, Zhur. Fiz. Khim. **34**, 223 (1960).

[13] *I. R. Krichevskiĭ*, *N. E. Khazanova*, *G. M. Svetlova* und *R. S. Panina*, Zhur. Fiz. Khim. **34**, 2160 (1960).

[14] *A. V. Storonkin* und *N. P. Markuzin*, Nachr. Leningrader Univ. **13**, Nr. 4, Ser. Physik. Chem. Nr. 1 (1958).

II. Experimentelle Festlegung der Schmelzkurve

Es wurde Triäthylamin der Fluka AG, Buchs, puriss. p. a., mit fester Natronlauge stehengelassen, dann davon in einer wirksamen Kolonne abdestilliert, und schließlich wurde das Destillat nochmals sorgfältig fraktioniert destilliert (in einer Kolonne, die ca. 25 theoretischen Böden entspricht, und unter einem Rücklaufverhältnis von etwa 20:1). Das Produkt wurde möglichst rasch verwendet. Überschritt die Aufbewahrungszeit zwei Wochen, wurde nochmals destilliert.

Das zum Einsatz gelangende Wasser war unmittelbar vorher zum zweitenmal destilliert worden.

Die Aufnahme der Schmelzpunkte erfolgte nach der Arbeit von *Munn* und *Kohler*[3]. Wägeglas und Meßgefäß wurden vor dem Einfüllen der Mischung jeweils mit einem Luftstrom ausgespült, der durch vorgeschaltete Natronkalkröhrchen von Feuchtigkeit und CO_2 befreit wurde. Die Eichung des Thermistors erfolgte durch den Schmelzpunkt von Leitfähigkeitswasser und durch Vergleich mit einem geeichten, in $^1/_{100}^\circ$ geteilten Beckmannthermometer. Dreimaliges Umstellen bei gleichen Widerstandswerten des Thermistors führte von 0° C bis — 24° C. Um auch das untere Ende des Bereiches durch einen Fixpunkt zu sichern, verglichen wir mit dem Schmelzpunkt von CCl_4. Für diesen erhielten wir — 22,86° C bzw. nach Korrektur für die Verunreinigungen (Molenbruch 0,0005), die nach Ausweis der Erwärmungskurve immer noch vorhanden waren, — 22,76° C.

Wir sahen diesen Wert zunächst als zu hoch an[15] und bemühten uns, alle denkbaren Fehlerquellen bei dem Vergleich zwischen Beckmannthermometer und Thermistor auszuschalten; doch blieb der Wert unverändert. Schließlich fanden wir, daß unser Wert mit einer neueren Bestimmung des Schmelzpunktes von CCl_4 ausgezeichnet übereinstimmt[15]. Zur Umrechnung der Widerstandswerte des Thermistors auf Temperatur bewährte sich diesmal eine Formel der Art

$$1/T = A \log R + BR + \Delta,$$

worin A und B Konstanten bedeuten und Δ einen kleinen Korrekturterm darstellt, der als Funktion von R mit genügender Genauigkeit graphisch wiedergegeben werden konnte.

Die Resultate der Schmelzpunktsbestimmungen sind in Tab. 1 angegeben und in Abb. 1 zugleich mit den Messungen älterer Autoren dargestellt.

Eines besonderen Kommentars bedürfen die von *Munn* erhaltenen Ergebnisse. Dessen Versuche hatten mehr orientierenden Charakter und wurden mit einer primitiveren Regelung des Wärmeüberganges in das Meßgefäß

[15] *J. Timmermans*, Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier 1950, gibt für den Schmelzpunkt von CCl_4 — 22,95° C. Doch führte *A. K. Dunlop*, Journ. Amer. Chem. Soc. **77**, 2016 (1955) Schmelzpunktsbestimmungen an besonders reinen Mittelfraktionen von CCl_4 aus und erhielt bei einer Verunreinigungskorrektur von nur 0,036° einen korrigierten Schmelzpunkt von — 22,75 ± 0,03° C.

Tabelle 1. Schmelzpunkte des Systems Wasser (1)—Triäthylamin

Nr.	x_2	t (°C)	Beobachter	Nr.	x_2	t (°C)	Beobachter
12	0,07540	— 11,423	*Munn*	16	0,07537	— 4,325	*Arnold*
1	0,18748	— 17,274	„	3	0,09216	— 4,670	„
2	0,27497	— 19,682	„	4	0,12057	— 5,382	„
13	0,30858	— 20,324	„	5	0,15117	— 6,380	„
9	0,30873	— 20,259	„	6	0,18238	— 7,735	„
3	0,31393	— 20,414	„	7	0,21489	— 9,390	„
8	0,33877	— 18,966	„	15	0,24215	— 10,976	„
14	0,34083	— 18,859	„	14	0,29423	— 15,151	„
7	0,37086	— 19,250	„		0,29423	— 18,95	„
10	0,39146	— 19,778	„	13	0,32547	— 18,47	„
11	0,40577	— 19,775	„		0,32547	— 18,927	„
4	0,46579	— 21,613	„	12	0,33103	— 18,975	„
5	0,50179	— 22,220	„	8	0,33441	— 20,45	„
6	0,52548	— 22,578	„	11	0,33666	— 19,060	„
15	0,57493	— 23,172	„	10	0,34891	— 19,211	„
				9	0,36697	— 19,488	„
25	0,00618	— 0,648	*Kohler*		0,36697	— 25,42	„
19	0,00955	— 1,003	„	27	0,42657	— 20,440	*Kohler*
22	0,01291	— 1,372	„	26	0,46024	— 21,045	„
18	0,01581	— 1,728	*Arnold*	29	0,49318	— 21,741	„
23	0,01678	— 1,821	*Kohler*	30	0,55318	— 23,246	„
24	0,02041	— 2,236	„	28	0,58470	— 24,276	„
1	0,02988	— 3,145	*Arnold*				
17	0,04575	— 3,764	„				
2	0,06206	— 4,071	„				

durchgeführt, beanspruchen daher besonders bei tiefen Temperaturen nicht dieselbe Genauigkeit wie die Messungen von *Arnold* und *Kohler*. Zudem zeigte sich bei allen *Munn*schen Meßpunkten, mit Ausnahme von 12, 1 und 2, nach Durchführung der Messung eine Trennung der Flüssigkeit in zwei Phasen, wie sie erst bei 30—40° höheren Temperaturen erfolgen sollte. Dieses Phänomen konnte trotz erneuter Reinigung des Triäthylamins und trotz Ausspülen der Apparatur mit CO_2-freiem Stickstoff nicht ausgeschaltet werden und wir haben keine Erklärung dafür. Dennoch stimmen die *Munn*schen Resultate im Primärkristallisationsbereich der Verbindung mit den später gewonnenen im wesentlichen überein. Ganz anders liegen jedoch die *Munn*schen Meßpunkte 12, 1, 2, 13, 9 und 3 im Primärkristallisationsbereich von Wasser. Offensichtlich bildete sich hier eine andere, bei diesen Temperaturen instabile Eismodifikation. Es liegt nahe, an das kubische Eis VIII[16] zu denken, dessen Entstehung des öfteren in Gegenwart organischer Stoffe beobachtet werden konnte, meist allerdings bei Temperaturen zwischen — 30° C und — 40° C. Doch lassen sich nicht alle sechs Meßpunkte 12, 1, 2, 13, 9 und 3 mit einer Modifikation konstanter Schmelzwärme interpretieren. Da ja die Aktivität des Wassers in der flüssigen Phase auf Grund der späteren Messungen mit genügender Genauigkeit bekannt ist, müßten sich sonst aus allen sechs Meß-

[16] *H. Gränicher*, Z. Kristallographie **110**, 432 (1958). Vgl. auch *A. S. Quist* und *H. S. Frank*, J. Physic. Chem. **65**, 560 (1961).

punkten übereinstimmende Werte für Schmelzwärme und Schmelzpunkt der unbekannten Modifikation errechnen lassen. Es treten also noch zusätzliche Effekte auf, sei es, daß die Schmelzwärme der Modifikation stark mit der Temperatur variiert, sei es, daß die Punkte ab Meßpunkt 2 einer anderen Modifikation der Verbindung zuzuordnen sind. Eigenartigerweise stand auch das von *Munn* beobachtete Verhalten bei der Kristallisation im Gegensatz zu den weiter unten beschriebenen Erfahrungen von *Arnold* und *Kohler*. Bei den Meßpunkten 12, 1, 2, 13, 9 und 3 traten starke Unterkühlungen auf, wäh-

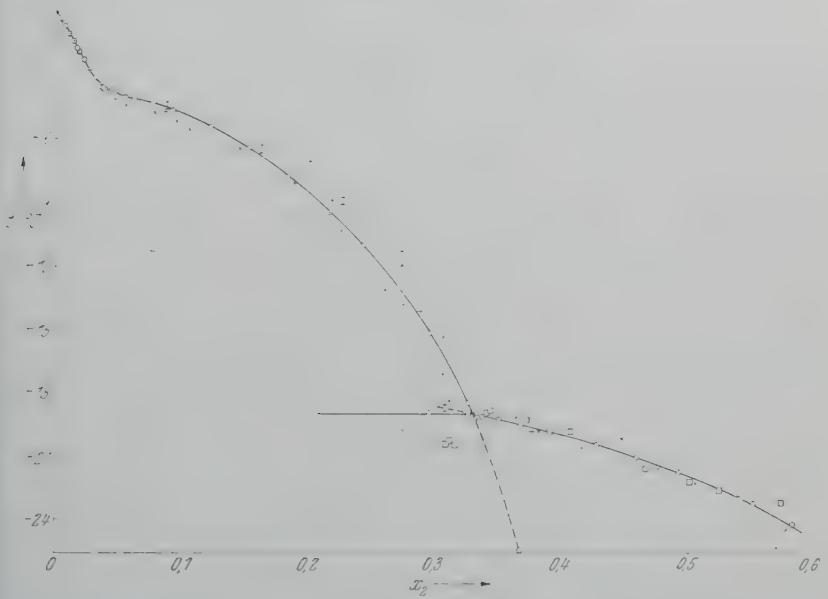


Abb. 1. Das Schmelzdiagramm von Wasser(1)—Triäthylamin bis zu $x_2 = 0{,}6$. ⊙ Meßpunkte von *Arnold* und *Kohler*, ⊡ Meßpunkte von *Munn*, I Kontrollmessungen mit den eingeschmolzenen Mischungen der Univ. Bristol, + Meßpunkte von *Somerville*, × Meßpunkte von *Pickering*. Die Meßpunkte der letzten beiden Autoren sind der besseren Übersicht wegen nur unvollständig eingetragen

rend die Kristallisation bei den anderen Meßpunkten, besonders bei den Punkten 8, 14, 7, 10 und 11 fast ohne Unterkühlung einsetzte. Dieses Verhalten, zugleich mit der Lage der *Munn*schen Schmelzpunkte, führte uns zunächst zu der Annahme[17] einer kongruent schmelzenden Verbindung $Et_3N \cdot 2\,H_2O$. — Es fällt schwer, eine plausible Erklärung dafür zu finden, daß bei *Munn* bei den wasserreichen Konzentrationen immer instabile Bodenkörper auftraten, bei *Arnold* und *Kohler* nie. Vielleicht war bei *Munn* irgendeine Verunreinigungsspur im Triäthylamin, die bei den späteren Versuchen fehlte, für die Kristallisation der instabilen Bodenkörper maßgebend; vielleicht lenkte auch eine schadhafte Stelle an der Verchromung des magneti-

[17] Diese Annahme wurde von *R. J. Munn* in einem Vortrag bei dem Symposium über Thermodynamik der IUPAC, Fritzens-Wattens, August 1959, mitgeteilt, kann aber nach den jetzt vorliegenden Messungen nicht mehr aufrechterhalten werden.

schen Rührers, die wir bei den *Munnschen* Versuchen mit Absicht wegen ihrer kristallisationsauslösenden Wirkung so beließen, die Kristallisation in die andere Richtung.

Es besteht die Absicht, die Versuche zur Festlegung der Natur der instabilen Bodenkörper fortzusetzen, eventuell durch Heranziehen der Mischungssysteme, bei denen das kubische Eis VIII bereits beobachtet wurde. Angesichts der erstaunlichen Tatsache, daß über die Existenzbereiche der bei niederem Druck auftretenden Eismodifikationen fast nichts bekannt ist, wollten wir doch schon unsere vorläufigen Beobachtungen berichten.

Arnold und *Kohler* konnten die Verbindung nur erhalten, indem sie das Meßgefäß mit der Mischung direkt in ein Trockeneis-Alkoholbad eintauchen ließen, also plötzlich und sehr stark unterkühlten. Wurde das Meßgefäß im Thermostaten belassen und dessen Temperatur allmählich gesenkt, so kristallisierte schließlich nach bedeutenden Unterkühlungen Eis aus. Je nach der Art der Kühlung war es *Arnold* möglich, bei den Meßpunkten 14, 13, 12, 8, 11, 10 und 9 wahlweise Eis oder Verbindung als Bodenkörper zu erhalten. Bei Punkt 14 wandelte sich die Verbindung in Gegenwart von Schmelze bei einem gut definierten, wegen der Anwesenheit von vielen Kristallen aber doch nur mit einer Sicherheit von $\pm$ 0,01° meßbaren Haltepunkt in Eis um, bei Punkt 13 schmolz sie klar auf. Im letzteren Fall handelt es sich also um die instabile Fortsetzung der Schmelzkurve der Verbindung. Die in Punkt 13, 8 und 9 gemessenen Schmelzpunkte des Eises (das in den beiden letzteren Punkten als Bodenkörper nicht thermodynamisch stabil ist) konnten nur visuell bestimmt werden, die Erwärmungskurven zeigten hier keinen auswertbaren Knick mehr an.

Auf Grund des Meßpunktes 14 (Beobachtung der peritektischen Reaktion in Gegenwart von Schmelze) ist es einwandfrei sichergestellt, daß die Verbindung in ihrer Zusammensetzung einem kleineren Molenbruch an Amin entsprechen muß als $x_2 = 0{,}294$. Also sind als Molverhältnisse in der Verbindung die Verhältnisse 5 H_2O:2 Et_3N, 3 H_2O:Et_3N und allenfalls noch 4 H_2O:Et_3N denkbar. Um zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden, analysierten wir das Primärkristallisat. Dabei bedienten wir uns der in Abb. 2 skizzierten Apparatur. Bei horizontaler Halterung wurden in den U-förmigen Teil etwa 30 ccm Mischung eingebracht. Starke lokale Unterkühlung löste die Kristallisation aus, die dann im Thermostaten möglichst dicht unterhalb des Schmelzpunktes bzw. der peritektischen Temperatur unter Schütteln weitergeführt wurde. Durch eine Schwenkung der Apparatur um 90° konnte anschließend im Thermostaten die Mutterlauge durch die Glasfritte in den einen Teil des Doppelgefäßes abgelassen werden; der andere Teil des Doppelgefäßes nahm das danach aufgeschmolzene Kristallisat auf. Einsatz, Mutterlauge und Kristallisat wurden durch Titration mit konstant siedender Salzsäure bis zur sauren Reaktion und Rücktitration mit 1 n Natronlauge gegen einen Mischindikator (vgl. die Arbeit von *Kohler* und *Rice*[10]) analysiert. Die

Ergebnisse waren: Eine eingesetzte Mischung von $x_2 = 0.333$ ergab ein Kristallisat von $x_2 = 0.290$ und eine Mutterlauge von $x_2 = 0.375$. Eine zweite Mischung von $x_2 = 0.291$ ergab ein Kristallisat von $x_2 = 0.272$ und eine Mutterlauge von $x_2 = 0.309$. Daß sich die Kristallisation unterhalb des Peritektikums nicht so lenken läßt, daß reines Primärkristallisat ausfällt, ist verständlich. Immerhin ist die Annäherung zum Molenbruch $x_2 = 0{,}25$ augenfällig. Die Zusammensetzung $5\,H_2O : 2\,Et_3N$ ist durch die Analysenergebnisse mit Sicherheit ausgeschlossen, die Zusammensetzung $4\,H_2O : Et_3N$ läßt sich auch auf Grund der Mengenverhältnisse Kristallisat und Mutterlauge bei den entsprechenden Temperaturen mit größter Wahrscheinlichkeit ausschließen.

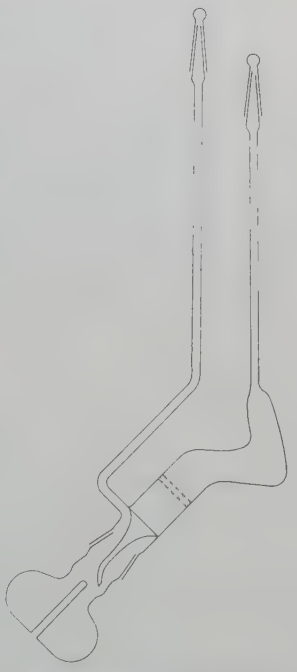


Abb. 2. Apparatur zur fraktionierten Kristallisation bei tieferen Temperaturen

Angesichts der Tatsache, daß die Bestimmungen von *Munn* ein gänzlich anderes Bild für die Schmelzkurve ergeben haben, lag uns daran, die Schmelzkurve mit Mischungen nachzuprüfen, die auf Grund zusätzlicher Kriterien als weitgehend frei von Verunreinigungen anzusprechen waren. Solche Mischungen standen an der Universität von Bristol zur Verfügung, wo sie zur Bestimmung der Entmischungskurven angefertigt wurden. Diese Mischungen waren in Quarzgefäßen eingeschmolzen, zeigten Entmischungstemperaturen, die praktisch vollkommen mit den Angaben von *Kohler* und *Rice*[10] übereinstimmten, und zeigten dieselben Entmischungstemperaturen auch zwei Jahre nach ihrer Anfertigung. Leider konnten ihre Schmelzpunkte nicht genau bestimmt werden, weil keine Rührung vorgesehen war; es wurden also die Mischungen in ihren Quarzgefäßen in einen Thermostaten gebracht, bei dessen Temperatur in allen Mischungen Kristalle gegenwärtig waren. Dann wurde die Temperatur des Thermostaten ganz langsam gesteigert, und jeweils die Temperatur notiert, wo bei Schütteln des Quarzgefäßes die letzten Kristalle einer Mischung verschwanden. Auch diese Messungen sind in Abb. 1 vermerkt, zugleich mit ihren mutmaßlichen Fehlergrenzen. Sie bestätigen die Messungen von *Arnold*.

III. Thermodynamische Auswertung der Schmelzkurve im Primärkristallisationsbereich des Wassers

Die Ausrechnung der dekadischen Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten des Wassers erfolgte nach folgender Gleichung[4]:

$$\log f_1 = -1{,}1492 \frac{\Delta T}{T} + 0{,}003565 \frac{\Delta T^2}{T} + \partial \log f_1/\partial T \cdot \Delta T - \log x_1$$

Hierbei ist für die Schmelzwärme $L'' = 1436{,}3$ cal/mol und für die Differenz der spezifischen Wärmen am Schmelzpunkt $\Delta C_p'' = 8{,}911$ cal/gradmol eingesetzt[18].

Ein größeres Problem bot die korrekte Berücksichtigung der Funktion $\partial \log f_1/\partial T$, da der entsprechende Term bei diesem System stark ins Gewicht fällt. Als verläßlichste Bestimmung sahen wir die Vermessung der Entmischungskurve[10] an, woraus Werte für ΔG_z für 18,3° C abgeleitet[5] wurden, allerdings nur im Konzentrationsbereich $0{,}5 < x_1 < 1$. Nun wurden daraus Werte für die Aktivitätskoeffizienten berechnet, indem mit einer geeigneten Tangentenkonstruktion zunächst aus der Funktion $\Delta G_z/(x_1 x_2)$ die Funktionen $\Delta G_{z,1}/x_2^2$ bzw. $\Delta G_{z,2}/x_1^2$ gewonnen wurden; auf diese Weise konnten die partiellen zusätzlichen freien Mischungsenthalpien recht genau angegeben werden. Die so für 18.3° C berechneten $\log f_i$ sowie die Funktionen $\log f_i/(1 - x_i)^2$ sind in Tab. 2 zusammen-

Tabelle 2. Die aus der Entmischungskurve für 18,3° C berechneten Aktivitätskoeffizienten des Systems Wasser (1) –Triäthylamin

x_2	$\log f_1$	$\log f_1/x_2^2$	$\log f_2$	$\log f_2/x_1^2$
0,02	0,0025	6,258	1,595	1,661
0,04	0,0125	7,796	1,2626	1,370
0,08	0,0298	4,664	0,9903	1,170
0,16	0,0684	2,672	0,6950	0,985
0,24	0,1128	1,958	0,5158	0,893
0,32	0,1580	1,543	0,3986	0,862
0,40	0,2098	1,311	0,3082	0,856
0,48	0,2719	1,180	0,2296	0,849

gestellt. Als nächstes wurde eine Beziehung zwischen $\partial \log f_1/\partial T \approx \approx \Delta \log f_1/\Delta T$ und der partiellen Mischungswärme des Wassers für eine feste Temperatur, z. B. 10° C aufgestellt. Dabei mußte der Temperaturabhängigkeit der Mischungswärme näherungsweise Rechnung getragen werden. Mangels genauerer Daten wurde aus den Messungen der Entmischungskurve bei höheren Temperaturen[19] die Temperatur abgeschätzt, bei welcher beide Ränder der Entmischungskurve vertikale Tangenten besitzen (wobei es natürlich unsicher ist, ob wirklich beide Ränder der Entmischungskurve bei derselben Temperatur vertikale Tangenten be-

[18] *F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine* und *I. Jaffe*, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circular 500 of the Natl. Bur. of Stand., Washington 1952.

[19] *V. Rothmund*, Z. physik. Chem. **26**, 459 (1898).

sitzen[20]). Diese Temperatur, für die dann die Mischungswärmen, integrale wie partielle, verschwinden, wurde zu 70° C angenommen. Ferner wurde bis dahin der Temperaturverlauf der Mischungswärme als linear betrachtet. Damit ergibt sich

$$\Delta H_t = \Delta H_{10}\,(1{,}167 - t/60)$$

und

$$\frac{\partial \log f_1}{\partial T} = -\frac{(\Delta H_1)_t}{R\,(273.15 + t)^2} = -\frac{(\Delta H_1)_{10}}{341400}\,(1{,}167 - 0{,}0252\,t)\,.$$

wobei t die Temperatur in ° C bedeutet. Wird ein Differenzenquotient gebildet, so ist für t die mittlere Temperatur des Intervalls einzusetzen. Es wurden nun Werte für $(\Delta H_1)_{10}$ vorgegeben — orientierende Bestimmungen der Mischungswärme standen ja zur Verfügung[7, 8, 9] — und damit aus der Schmelzkurve $\log f_1$-Werte für 0° C errechnet. Diese konnten dann im Verein mit den von früher her bekannten Werten von $\log f_1$ bei 18.3° C benützt werden, um den vorgegebenen Wert von $(\Delta H_1)_{10}$ zu kontrollieren. Auf diese Weise wurden konsistente Werte von $(\Delta H_1)_{10}$ erhalten.

Die so gewonnenen Mischungswärmen, die für 10° C gelten, sind in Abb. 3 wiedergegeben. Die partielle Mischungswärme des Wassers ΔH_1 wurde über $x_2 = 0.366$ hinaus extrapoliert, wobei bis $x_2 = 0{,}5$ darauf Bedacht genommen wurde, daß die Extrapolation mit den $\log f_1$-Werten für 18,3° C und den extrapolierten $\log f_1/x_2^2$-Kurven für 0° C konsistent ist. Auf Grund der über den ganzen Konzentrationsbereich extrapolierten ΔH_1-Kurve konnte mittels der *Gibbs-Duhem*-Gleichung auch die partielle Mischungswärme des Triäthylamins und daraus auch die integrale Mischungswärme angegeben werden. Nach Beendigung der Berechnungen erhielten wir Kenntnis von den Ergebnissen einer neuen experimentellen Bestimmung der partiellen Mischungswärmen[12] bei 15° C. Diese neuen Daten sind ebenfalls in Abb. 3 vermerkt. Die im allgemeinen ausgezeichnete Übereinstimmung kann als Beweis der Korrektheit unserer $\log f_1$-Werte für 0° C und für 18,3° C gewertet werden. Die einzige Diskrepanz tritt zwischen $x_2 = 0{,}03$ und $x_2 = 0{,}09$ auf, wo zwischen dem steilen Anstieg der partiellen Mischungswärme des Wassers bei kleinen Zusätzen von Amin und dem flacheren Anstieg für größere Aminkonzentrationen nach unseren Berechnungen ein Maximum auftritt, das nach den Messungen von *Matizen* und *Kuskova*[12] abgeflacht ist. Diese Diskrepanz kann auf kleinen Fehlern unserer Berechnung von $\log f_1$ bei 18,3° C beruhen, weil sich gerade in diesem Konzentrationsbereich $\log f_1/x_2^2$ sehr stark ändert, sie kann aber auch auf einem besonderen Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Mischungswärme in diesem

[20] Vgl. *G. Kortüm* und *P. Haug*, Z. Elektrochem. **60**, 355 (1955).

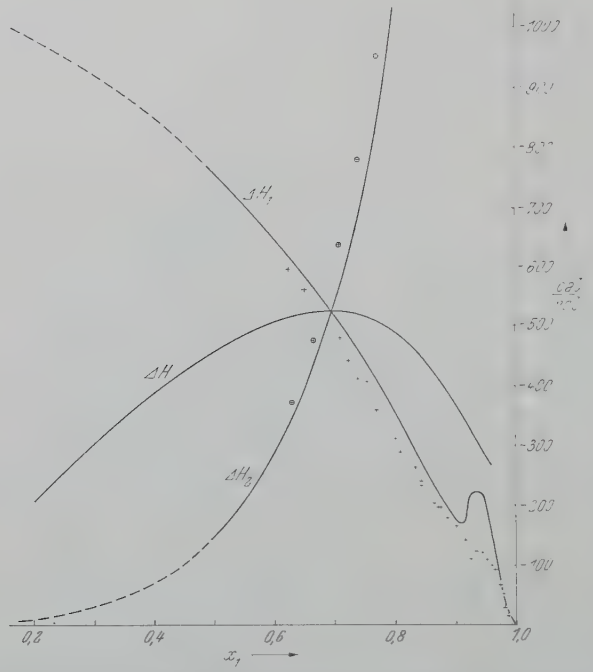


Abb. 3. Die partiellen und integralen Mischungswärmen von Wasser(1)—Triäthylamin. Ausgezogene Kurven: Berechnet für 10° C, wie im Text beschrieben. +, ⊕ Meßpunkte von *Matizen* und *Kuskova* für ΔH_1 bzw. ΔH_2 für 15° C

Tabelle 3. Die aus der Schmelzkurve für 0° C berechneten Aktivitätskoeffizienten des Systems Wasser (1)—Triäthylamin

x_2	$\log f_1$	$\log f_1/x_2^2$	$\log f_2$	$\log f_2/x_1^2$
0,02	— 0,00004	— 0,100	1,28980	1,3430
0,04	0,00458	2,863	1,14991	1,2477
0,08	0,02071	3,237	0,88660	1,0475
0,12	0,03712	2,577	0,73696	0,9516
0,16	0,05410	2,113	0,63013	0,8930
0,20	0,07200	1,800	0,54835	0,8568
0,24	0,09100	1,580	0,48082	0,8324
0,28	0,11038	1,408	0,42557	0,8209
0,32	0,13160	1,285	0,37598	0,8131
0,36	0,15350	1,184	0,33343	0,8140
0,40	0,17728	1,108	0,29461	0,8184
0,44	0,20464	1,057	0,25863	0,8247
0,48	0,23500	1,020	0,22301	0,8247
0,50	0,25250	1,010	0,20530	0,8212
0,55	0,29808	0,985	0,16407	0,8102
0,60	0,34767	0,966	0,12739	0,7962

Konzentrationsbereich beruhen, der bewirkt, daß das Maximum in ΔH_1 erst bei tieferen Temperaturen hervortritt.

In Tab. 3 sind die mit den ΔH_1-Werten der Abb. 3 berechneten $\log f_1$ für 0° C angegeben. Die zugehörige $\log f_1/x_2^2$-Kurve ist in Abb. 4 dargestellt. Die Extrapolation von 0.366 bis 0.5 wurde, wie schon bei der Besprechung der Mischungswärmen erwähnt, konsistent mit der Extrapolation von ΔH_1 und den $\log f_1$-Werten bei 18.3° C vorgenommen. Dann

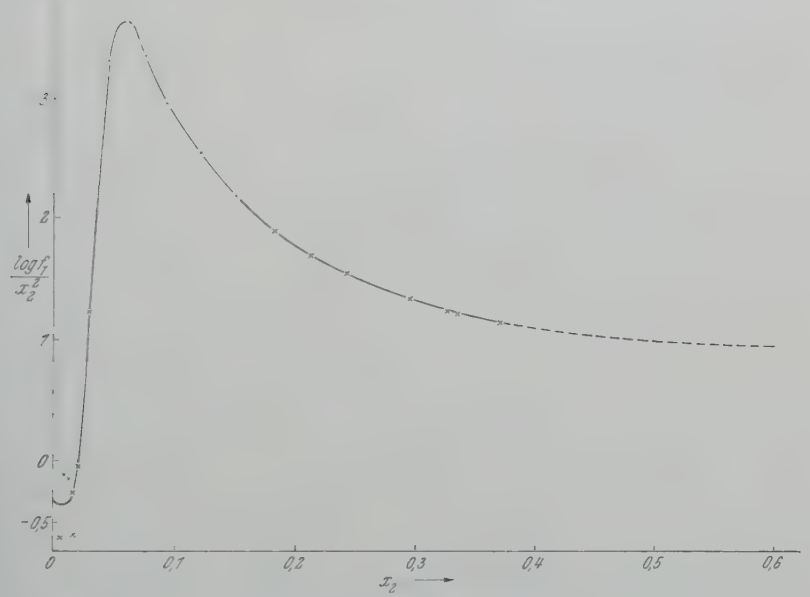


Abb. 4. Die Funktion $\log f_1/x_2^2$ von Wasser(1)—Triäthylamin für 0° C. Der strichlierte Teil ist extrapoliert, wie im Text beschrieben

wurde bei $x_1 = 0{,}5$ mittels der $\log f_2$-Werte für 18,3° C und ΔH_2 ein Wert von $\log f_2$ für 0° C vorgegeben, und daraus die $\log f_2$ für die Konzentrationen zwischen $x_1 = 0{,}5$ und $x_1 = 1$ mittels der *Duhem-Margules*-Gleichung berechnet. Die $\log f_2/x_1^2$-Kurven ließen sich verhältnismäßig sicher noch bis zu $x_1 = 0{,}4$ extrapolieren, woraus wieder nach der *Duhem-Margules*-Gleichung auch noch die entsprechenden Werte von $\log f_1$ gewonnen wurden. Alle so berechneten Werte sind in Tab. 3 vermerkt.

Das Auffallendste an dem Konzentrationsverlauf der $\log f_i$ ist der plötzliche Anstieg der $\log f_1/x_2^2$-Kurve bei $x_2 = 0{,}04$, der von schwach negativen bis zu extrem hohen positiven Werten führt. Ein ähnliches, wenn auch nicht so extremes Verhalten ist schon von *Munn* und *Kohler*[3] gefunden worden. So stieg die $\log f_1/x_2^2$-Kurve im System 1,2,4-Trichlorbenzol(1)—n-Hexan bei $x_2 = 0{,}17$ von dem Wert 0,47 recht sprunghaft auf den Wert 0,56, während $\log f_1/x_2^2$ im System Anilin(1)—Cyclohexan

bei $x_2 = 0{,}05$ von etwa 0,3 sogar auf fast 1,6 anstieg. Schließlich folgt aus den von *Kohler*[4] nach Literaturdaten berechneten Aktivitätskoeffizienten im System Wasser(1)—Dioxan ein allerdings etwas allmählicherer Anstieg von $\log f_1/x_2^2$ bei Konzentrationen zwischen $x_2 = 0{,}10$ und $x_2 = 0{,}15$ von $-0{,}33$ auf $+0{,}54$.

Diese auffallenden Änderungen in den Werten für $\log f_1/x_2^2$ stehen mit früheren Beobachtungen[21] in Übereinstimmung, wonach die $\Delta G_z/(x_1x_2)$-Kurve im Bereich überwiegender Konzentration der Komponente mit der höheren Kohäsionsenergie die Tendenz zur Ausbildung eines Maximums besitzt. Von *Kohler* und *Neckel*[22] wurde die Ansicht vertreten, daß dieses Verhalten nicht mit speziellen Eigenschaften der Komponenten zusammenhängt, sondern durch den allgemeinen Aufbau der Flüssigkeiten begründet ist. Zunächst konnte *Neckel*[23] zeigen, daß das geschilderte Mischungsverhalten zu erklären wäre durch die Annahme, daß ein gewisser Prozentsatz der Moleküle in der Flüssigkeit „gasartig" vorliegt, d. h. als Moleküle mit der Koordinationszahl Null. Bei Zusatz der Komponente mit der geringeren Kohäsionsenergie werden deren Moleküle zunächst in besonders starkem Maße unter den „gasartigen" Molekülen zu finden sein, wodurch es anfänglich nur zu einer geringen Wechselwirkung kommt. Erst wenn bei stärkeren Zusätzen dieser Komponente auch deren Moleküle auf die Plätze mit hoher Koordinationszahl gedrängt werden, wird die positive Wechselwirkung bedeutend. Zu einer ganz ähnlichen Erklärung gelangt man, wenn man an Stelle von gasartigen Molekülen eine verhältnismäßig hohe Konzentration von Löchern molekularer Größe annimmt[24]. Hier wird die Rolle der „gasartigen" Moleküle von denjenigen Molekülen übernommen, die den Löchern benachbart sind und deren Koordinationszahl daher wesentlich erniedrigt ist. Jedoch ist die Voraussetzung einer relativ hohen Konzentration von Löchern molekularer Größe nicht haltbar[25]. Um dennoch zu genügend vielen Plätzen mit deutlich erniedrigter Koordinationszahl zu gelangen, vertraten *Kohler*

---

[21] Vgl. die in den Anm. 3 und 5 zitierten Arbeiten.

[22] *F. Kohler* und *A. Neckel* vorgetragen bei der 57. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Würzburg, Mai 1958. Der Vortrag wurde jedoch aus den in Anm. 28 dargelegten Gründen nicht veröffentlicht.

[23] *A. Neckel*, in Korrespondenzen mit *F. Kohler* aus dem Jahre 1955. Eine Veröffentlichung unterblieb, da *Neckel* das Modell einer Flüssigkeit, in der ein willkürlicher Prozentsatz der Moleküle als „gasartig", der Rest als „kristallin" angesehen wird, doch als zu unrealistisch empfand. Inzwischen wurde jedoch ein ähnliches Modell zur quantitativen Interpretation der thermodynamischen Eigenschaften reiner Flüssigkeiten entwickelt [*H. Eyring* und Mitarbeiter, Proceedings Natl. Acad. Sciences **44**, 683 (1958); **45**, 1594 (1959); **46**, 333 und 336 (1960)].

[24] *F. Kohler*, in Korrespondenzen mit *A. Neckel* aus dem Jahre 1955.

[25] Vgl. *S. A. Rice*, J. Chem. Physics **24**, 357 (1956).

und *Neckel*[22] die Annahme[26], daß in einer Flüssigkeit innere Oberflächen existieren, vergleichbar den Korngrenzen in polykristallinem Material, nur daß sie noch kleinere Bereiche umschließen[27]. Die quantitative Durchrechnung dieses Modells für Mischungen war nicht absolut überzeugend. Vor allem müßte aber eine Anreicherung der einen Komponente an den inneren Oberflächen — wenn sich die beiden Komponenten im Streuvermögen für Röntgenstrahlen genügend unterscheiden — ähnlich einer Gelstruktur zu einem Effekt in der Röntgenkleinwinkelstreuung Anlaß geben. Da ein Kontrollversuch völlig negativ verlief[28], mußte auch dieses Modell aufgegeben werden. Es bleibt also nur der Schluß, daß es in Flüssigkeiten Plätze verschiedener Energie (verschiedener Koordinationszahl) gibt, wobei die Plätze höchster Energie (geringster Koordination) den Orten stärkster Fehlordnung im Quasigitter der Flüssigkeit entsprechen; diese Plätze werden in Mischungen bevorzugt von Molekülen der Komponente niederer Verdampfungsenergie besetzt. Andererseits müssen aber die Plätze verschiedener Energie doch so stark vermischt sein, daß dadurch keine merkbare Strukturierung auftritt[29]. Wenn auch eine quantitative Behandlung dieses Modells noch aussteht, so mag dieses Bild doch zum Verständnis der thermodynamischen Eigenschaften des Systems Wasser—Triäthylamin beitragen:

Setzt man zum Wasser wenig Amin zu, so werden die ersten Aminmoleküle bevorzugt auf die Plätze geringster Koordination, höchster Fehlordnung des Wasser„gitters" gewiesen. Dort können sie mit den Wassermolekülen Wasserstoffbrückenbindungen bilden, ohne gleichzeitig mit den hydrophoben Äthylresten in zu starke endotherme Wechselwirkung mit anderen Wassermolekülen zu geraten. Daher der stark exotherme Anstieg der Mischungswärme und die schwach negativen Werte von $\log f_1/x_2^2$. Bei weiterem Zusatz von Amin muß dieses nun auch Plätze

---

[26] Einen andern Weg zur Berücksichtigung von Löchern, die von kleinerer als molekularer Größe sind, gingen *C. R. Mueller* und *D. C. Stupegia*, J. Chem. Physics **26**, 1522 (1957).

[27] Dasselbe Bild wurde in einer Arbeit von *F. Kohler*, J. Chim. Physique **1957**, 902, gebraucht.

[28] Für die Durchführung dieses Versuches sowie für die Beurteilung des Ergebnisses sind wir Herrn Professor Dr. *O. Kratky*, Herrn Professor Dr. *G. Porod* und Frau Dr. *A. Sekora* sehr verbunden. Es wurde eine Mischung von 1,2,4-Trichlorbenzol (1)—n-Hexan des Molenbruches $x_2 = 0{,}20$ untersucht. Nach den Rechnungen von *Kohler* und *Neckel*[22] hätte dann an den inneren Oberflächen eine Anreicherung des Hexans auf etwa $x_2 = 0{,}50$ erfolgen müssen, und die Oberflächen hätten Bereiche umschließen müssen, deren Durchmesser in der Größenordnung von 100 bis 1000 Å gelegen wäre. Der negative Ausgang dieses Versuches war auch der Grund, von einer Veröffentlichung des Modells abzusehen.

[29] In gewisser Weise entspricht das dem Bild von *J. D. Bernal*, Nature [London] **183**, 141 (1959).

höherer Koordination besetzen. Das bedingt einen engeren Kontakt zwischen den hydrophoben Äthylresten und den Wassermolekülen, was sich nicht nur in einem jähen Abschwächen der exothermen Zunahme der Mischungswärme, sondern besonders in einer Einschränkung der möglichen Konfigurationen der Wassermoleküle äußert: daher der starke Anstieg von $\log f_1/x_2^2$. Auf Grund des entworfenen Bildes ist auch verständlich, daß der sprunghafte Anstieg von $\log f_1/x_2^2$ bei Wasser—Triäthylamin besonders deutlich ausgeprägt ist, bei Wasser—Dioxan wegen der zwei hydrophilen Kontaktstellen des Dioxans verflacht ist, und ebenso daß derselbe Effekt bei Anilin—Cyclohexan wesentlich stärker als bei Trichlorbenzol—Hexan hervortritt.

IV. Thermodynamische Auswertung der Schmelzkurve im Primärkristallisationsbereich der Verbindung

Der Auswertung der Schmelzkurve der Verbindung liegt dieselbe Gleichung zugrunde wie der Auswertung der Schmelzkurve des Wassers:

$$\log a_V = -\frac{L''}{2{,}303\,RT_f}\cdot\frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta C_p''}{4{,}606\,RT_f}\cdot\frac{\Delta T^2}{T}$$

Dabei ist die Aktivität der Verbindung a_V für die jeweilige Schmelztemperatur T der betreffenden Mischung zu nehmen. Der zweite Term der rechten Seite, mit der Differenz der spezifischen Wärmen von fester und flüssiger Phase der Verbindung, wurde als kleiner Korrekturterm zunächst vernachlässigt. Ferner ist $\Delta T = T_f - T$, wobei T_f den hypothetischen Schmelzpunkt der Verbindung bedeutet, wenn keine Dissoziation im flüssigen Zustand stattfände. Nun wurde das Dissoziationsgleichgewicht angeschrieben

$$K = a_W{}^3\, a_A/a_V$$

Hier wurden an Stelle der Indizes 1 und 2 wie auch später die Indizes $W(asser)$ und $A(min)$ verwendet. Die Aktivitäten a_W und a_A sind auf Grund der Berechnungen und Extrapolationen des vorhergehenden Abschnittes für den Konzentrations- und Temperaturbereich, in dem die Schmelzkurve der Verbindung bestimmt wurde, bekannt. Die Dissoziationskonstante K bzw. $\log K$ muß explizit als temperaturabhängig betrachtet werden:

$$(\log K)_T = (\log K)_{T_f} + \frac{\Delta H}{2{,}303\,RT_f T}(T—T_f)$$

Darin bedeutet ΔH die Dissoziationswärme der Verbindung. So erhält man

$$3\log a_W + \log a_A = (\log K)_{T_f} - \frac{\Delta H + L''}{2{,}303\,RT_f}\frac{T_f}{T} + \frac{\Delta H + L''}{2{,}303\,RT_f}$$

Trägt man daher $3 \log a_W + \log a_A$ gegen $1/T$ auf, so soll man eine Gerade erhalten, deren Steigung durch $(\Delta H + L'')/2{,}303\, R$ gegeben ist, während deren Ordinatenabschnitt durch $(\Delta H + L'')/(2{,}303\, R T_f) + (\log K)_{T_f}$ bestimmt ist. Diese Gerade ist in Abb. 5 strichliert dargestellt. Die Punkte streuen zwar ein bißchen, doch ist zu beachten, daß nicht nur genaue Schmelzpunktsbestimmungen, sondern auch sehr genaue

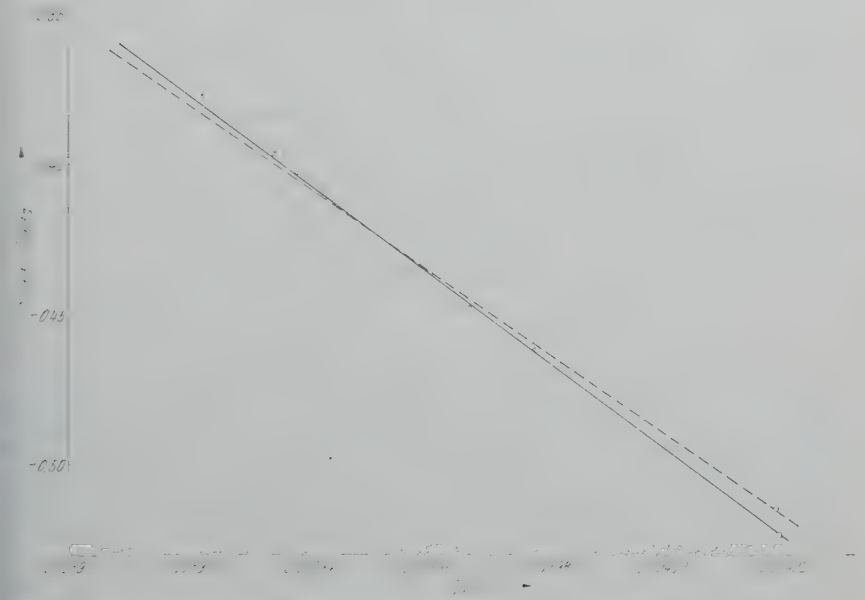


Abb. 5. Zur thermodynamischen Auswertung der Schmelzkurve der Verbindung. ○ ---- für $\Delta C_p'' = 0$, ● —— für $\Delta C_p'' = 10$ cal gradmol. Der Punkt ◐ entspricht der Zusammensetzung der Verbindung und einer Temperatur von —18,20° C

Aktivitätskoeffizienten notwendig sind, damit sich ein solcher Auftrag überhaupt durchführen läßt. Aus der strichlierten Geraden berechnet sich für $\Delta H + L'' = 6390$ cal/mol, und für den Ordinatenabschnitt folgt ein Wert von 5,096. Diese Werte sind auf wenige Prozent genau. Aus dem Ordinatenabschnitt kann $\log K$ für T_f nur berechnet werden, wenn der hypothetische Schmelzpunkt der ohne Dissoziation schmelzenden Verbindung vorgegeben wird. Aus Gründen, die unten erörtert werden, ist für diesen hypothetischen Schmelzpunkt eine Temperatur zwischen 256° K und 258° K anzunehmen. Wir haben im folgenden 257° K (= — 16,15° C) in die Rechnung eingesetzt. Damit folgt für $(\log K)_{T_f} = = -0{,}338$.

Eine Verminderung der Streuung der Punkte um die Gerade der Abb. 5 ist zu erwarten, wenn man einen von Null verschiedenen Wert

für $\Delta C_p''$ berücksichtigt. Wir haben daher für das $\Delta C_p'' = 10$ cal/grad-mol angesetzt und nun an Stelle von $3 \log a_W + \log a_A$ den Ausdruck

$$3 \log a_W + \log a_A - \frac{\Delta C_p''}{4{,}606\, R T_f} \frac{\Delta T^2}{T}$$

gegen $1/T$ aufgetragen. Das ist die ausgezogene Gerade der Abb. 5. Man sieht, daß sie den Meßpunkten besser entspricht. Wir haben sie daher im folgenden allein berücksichtigt. Aus ihr folgt für $\Delta H + L'' = 6827$ cal/mol und ein Ordinatenabschnitt von 5,471, der mit $T_f = 257$ zu $(\log K)_{T_f} = -0{,}334$ führt. Um zu veranschaulichen, welche Unsicherheit aus der Abschätzung von T_f folgt, sei noch gesagt, daß nach derselben Geraden (in Wirklichkeit würde sich auch diese ein wenig ändern, da T_f über ΔT in den mit $\Delta C_p''$ proportionalen Korrekturterm eingeht) aus $T_f = 256$ ein Wert von $(\log K)_{T_f} = -0{,}357$ folgen würde.

Da sich aus den Aktivitätskoeffizienten bei $-16{,}15°$ C und $x_A = 0{,}25$ für $3 \log a_W + \log a_A = -0{,}3565$ errechnet, so folgt mit

$$\log K = 3 \log a_W + \log a_A - \log a_V = -0{,}334$$

für die Aktivität der Verbindung ein Wert von $\log a_V = -0{,}0225$ bzw. $a_V = 95{,}00$. Der Ausdruck $3 \log a_W + \log a_A$ hängt sehr stark von der Temperatur ab, z. B. beträgt er für 0° C $-0{,}2232$. Da anzunehmen ist, daß a_V mit der Temperatur eher abnehmen wird, muß $\log K$ mindestens dieselbe Temperaturabhängigkeit zeigen wie $3 \log a_W + \log a_A$. Setzt man für 0° C den höchstmöglichen Wert $a_V = 1$, $\log a_V = 0$ ein, so erhält man $\log K = -0{,}2232$ und daraus eine Dissoziationswärme $\Delta H = 2205$ cal/mol, während aus dem vermutlich immer noch zu großen Wert $a_V = 0{,}95$ bzw. $\log a_V = -0{,}0225$ für 0° C $\log K = -0{,}2007$ folgt und damit $\Delta H = 2650$ cal/mol. Es ist daher wahrscheinlich, daß ΔH zwischen 2650 und 3000 cal/mol liegt. Für L'' bleibt dann ein Wert bei etwa 4000 cal/mol, was immer noch recht hoch erscheint. Doch wäre eine wesentliche Verringerung des Wertes nur möglich, wenn schon bei den tiefen Temperaturen a_V radikal mit der Temperatur abnimmt. Dies erscheint aber auch unabhängig von der nachfolgenden Diskussion wenig wahrscheinlich.

Jetzt seien noch die Argumente zur Abschätzung von T_f nachgebracht. Extrapoliert man die instabile Schmelzkurve der Verbindung oberhalb der peritektischen Temperatur, so kommt man für $x_A = 0{,}25$ zu einer Schmelztemperatur zwischen $-18{,}5°$ C und $-18{,}2°$ C. T_f muß also auf alle Fälle höher liegen. Eine obere Schranke für T_f läßt sich folgendermaßen finden: Es sind weiter unten Angaben gemacht, welcher Prozentgehalt an Amin frei bzw. an Wasser gebunden ist, Angaben, die auf Grund des langwelligen Abfalles der Lichtabsorption für 0° C und 15° C gefunden

wurden. Extrapoliert man diese Angaben für $x_A = 0.25$ auf $-18{,}2°$ C, so erhält man 13,5% freies Amin. Wären im Wasser nur Einermoleküle vorhanden, so würde daraus ein Molenbruch der Verbindung $\xi_V = 0{,}61$ resultieren. Da aber auch die Wassermoleküle zu einem großen Teil assoziiert sind und dadurch eine Verringerung der Zahl der molekularen Einheiten eintritt, ist ξ_V sicher noch größer. Bei Benützung des ebenfalls später diskutierten *Eucken*schen Wassermodells erhält man $\xi_V = 0{,}716$. Da das System Wasser—Triäthylamin trotz der Verbindungsbildung stark positive Abweichungen vom *Raoult*schen Gesetz aufweist, ist auch ohne Kenntnis der Gleichgewichtsbeziehungen zwischen Verbindung und reinen Komponenten unbedingt damit zu rechnen, daß die Aktivitätskoeffizienten der Verbindung größer als Eins sind (tatsächlich ergibt sich auf Grund der Gleichgewichtsbeziehungen, die wir hier nicht benützen dürfen, da sonst ein Zirkelschluß vorläge, $a_V = 0{,}95$). ξ_V stellt daher eine untere Grenze für a_V dar. Setzt man nun $\log \xi_V$ an Stelle von $\log a_V$ in die Gleichung für die Schmelzkurve der Verbindung (wobei $L'' = 4000$ cal/mol gesetzt wurde) ein, so erhält man eine sicher zu große Gefrierpunktserniedrigung von $\Delta T = 11.2$ und damit eine obere Grenze für $T_f = -18{,}2 + 11{,}2 = -7{,}0°$ C.

Eine andere Möglichkeit der Abschätzung von T_f ergibt sich aus der Überlegung, daß die hypothetische Schmelzkurve des Mischsystems Verbindung—Amin für den Fall fehlender Dissoziation der Verbindung in flüssigem Zustand die reale Schmelzkurve für höhere Aminkonzentrationen immer stärker approximieren wird. Wesentliche Abweichungen zwischen hypothetischer und realer Schmelzkurve werden nur für hohe Konzentrationen der Verbindung zu erwarten sein. Es wurde daher versucht, den Ausdruck

$$\frac{-\mathrm{d}T}{\mathrm{d}_{\chi_2}} \frac{1}{RT^2} = \frac{1}{L'}(1 + k_{\chi_2} + \ldots)$$

gegen χ_2, den Molenbruch von Amin im Mischsystem Verbindung—Amin ohne Berücksichtigung einer Dissoziation der Verbindung $\left(\text{also } \chi_2 = \frac{4\,x_2 - 1}{3\,x_2}\right)$ aufzutragen. Dieser Ausdruck sollte für die hypothetische Schmelzkurve den Ordinatenabschnitt $1/L''$, für die reale Schmelzkurve natürlich den Ordinatenabschnitt Null besitzen und sollte dann bis zu höheren χ_2 linear mit χ_2 verlaufen. In ganz ähnlicher Weise wurde in früheren Arbeiten die Schmelzwärme bestimmt[3, 30]. Abweichungen vom linearen Verlauf werden bedingt durch folgende Effekte: Nichtparabolischer Verlauf des Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten der Komponente, die sich im Gleichgewicht mit der festen Phase befindet, starker Einfluß der Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten und schließlich — bei hohem χ_2 — Einfluß der höheren als quadratischen Glieder in der Entwicklung von $\ln(1 - \chi_2)$ bzw. von $1/(1 - \chi_2)$. Leider sind diese Effekte, welche die Abweichungen vom linearen Verlauf bedingen, bei unserem Mischsystem besonders bedeutend, so daß der Vorteil des Auftrags des angegebenen Ausdruckes weitgehend verlorengeht.

[30] *F. Kohler*, Mh. Chem. **91**, 1113 (1960).

Immerhin folgt aus der Auswertung der in Abb. 6 gezeigten Kurve für das hypothetische Mischsystem Verbindung—Amin ein $t_f = -14{,}0°$ C. Die

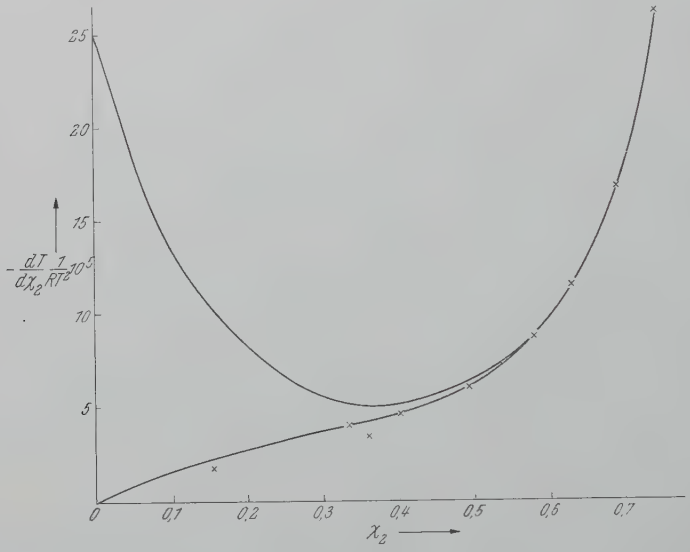


Abb. 6. Zur Abschätzung von T_f der Verbindung

Kurve ist bis auf folgende Gesichtspunkte willkürlich angenommen: Ordinatenabschnitt wurde $^1/_{4000}$ gesetzt, die Anfangssteigung wurde — einem Aktivitätskoeffizienten wesentlich größer als Eins entsprechend — stark negativ gewählt, und für höhere χ_2 sollte die reale Kurve approximiert werden. Versucht man andere Kurven nach diesen Gesichtspunkten zu zeichnen, und integriert die dadurch bestimmten $dT/d\chi_2$-Werte bis zu $\chi_2 = 0$, so variieren die daraus folgenden t_f-Werte kaum um mehr als 2°. Daß die Kurve in ihrem Gesamtverlauf nicht unvernünftig, in ihrer Anfangsneigung eher noch zu flach angenommen ist, folgt aus einem Vergleich mit Abb. 7, wo $\Delta T/(R\,T_f\,Tx_2)$ gegen x_2 aufgetragen ist, wie es sich aus den in Abschnitt II besprochenen Daten ergibt. Abschließend kann gesagt werden, daß unsere Annahme $T_f = 257°$ K ($t_f = -16{,}15°$ C) kaum unsicherer sein dürfte als auf 2,0°. Da es in den folgenden Rechnungen weniger auf die genauen Zahlenwerte als auf die möglichen qualitativen Schlußfolgerungen ankommt, können wir uns damit zufrieden geben.

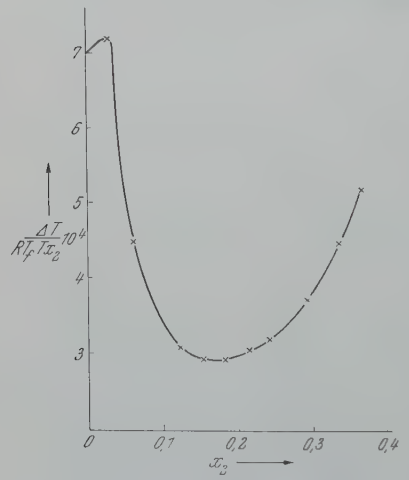


Abb. 7. $\Delta T/(RT_f Tx_2)$ für die Schmelzkurve des Wassers

V. Die Verbindungsbildung als Austauschreaktion zwischen Assoziaten. Das Euckensche Wassermodell

Zwei Umstände veranlassen uns, die Verbindungsbildung als Austauschreaktion

$$(H_2O)_4 + Et_3N = 3\,H_2O \cdot Et_3N + H_2O$$

von einem Einermolekül des Wassers und einem Triäthylaminmolekül im Viererkomplex des Wassers anzusehen. Das ist erstens die Tatsache, daß die Verbindung drei Wassermoleküle enthält bei nur einem Kontaktpunkt des Aminmoleküls. Die Wassermoleküle der Verbindung müssen daher aneinander gebunden sein und es ist nicht einzusehen, warum sie das nicht auch ohne Gegenwart des Aminmoleküls sein sollten. Zweitens spricht der neutrale Wert der Dissoziationskonstanten (entsprechend einer Änderung der freien Enthalpie bei der Dissoziation bei 257° K von $\Delta G = 393$ cal/mol) in Verbindung mit der doch bedeutenden Dissoziationswärme von knappen 3000 cal/mol gegen die Tatsache, daß es sich bei der Verbindungsbildung um die Entstehung einer neuen Wasserstoffbrückenbindung handelt. Denn bei der Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung sollte — ähnlich wie bei dem Orientierungsbeitrag zweier idealer Dipole — die gesamte Enthalpieänderung ΔH gerade den doppelten Wert der Änderung der freien Enthalpie ΔG betragen[30]. Würde in unserem Fall der kleine Wert von ΔG schon eine unerklärlich schwache Wasserstoffbrückenbindung anzeigen, so deutet erst recht der nicht doppelt, sondern siebenmal so große Wert von ΔH auf einen komplexeren Mechanismus der Verbindungsbildung hin.

Andererseits liegt der Gedanke nahe, daß bei einer Austauschreaktion das Vierassoziat des Wassers eine wesentliche Rolle spielt. Nach *Eucken*[6] stellt es eine der wesentlichen Assoziatformen des Wassers dar, nach *Wicke, Eigen* und *Ackermann*[31] ist die bei der Eigendissoziation des Wassers entstehende positive Ladung vornehmlich mit dem Vierassoziat verbunden. Die Frage ist nun, wieweit die Formulierung der Verbindungsbildung als Austauschreaktion die Diskrepanz zwischen den ΔG- und ΔH-Werten für die Dissoziation der Verbindung plausibel machen kann. Zur Beantwortung der Frage müssen quantitative Angaben für die Assoziation des reinen Wassers eingesetzt werden. Dazu bietet sich das *Eucken*sche Modell an.

Es ist klar, daß gerade bei einer Flüssigkeit von so kompliziertem Aufbau wie Wasser kein völlig befriedigendes Modell zu finden sein wird. Vor allem bestehen immer grundsätzliche Bedenken gegen die Wiedergabe der zwischenmolekularen Wechselwirkung durch chemische

---

[31] *E. Wicke, M. Eigen* und *Th. Ackermann*, Z. physik. Chem. N. F. **1**, 340 (1954).

Gleichgewichte[32] zwischen verschieden hohen Assoziaten. Es ist vielleicht zweckmäßig, daran zu erinnern, daß ein Assoziat nicht als isolierte (kinetische) Einheit zu denken ist, sondern nur als die Gruppe von Molekülen, die zueinander in definierter Weise orientiert sind[6]. Natürlich stehen auch die Assoziate in starker zwischenmolekularer Wechselwirkung zu andern Molekülen und Assoziaten, und auch diese Wechselwirkung sollte zu den thermodynamischen, optischen und anderen Eigenschaften der Flüssigkeit beitragen. Man unterschlägt aber diesen Beitrag bzw. bezieht ihn in die Beschreibung des chemischen Gleichgewichtes mit ein, wenn man alle Eigenschaften aus dem Assoziationsverhalten heraus erklären will. Doch ist bei Wasser die Bildung definierter Assoziate voraussichtlich mit wesentlich stärkeren Energieeffekten gekoppelt als die zusätzlichen zwischenmolekularen Wechselwirkungen, und daher kann man das *Eucken*sche Modell wohl als die geeignete erste Näherung zur quantitativen Beschreibung des Geschehens im Wasser ansehen. Wie *Gierer* und *Wirtz*[33] zeigen konnten, ergeben sich viele Parallelen zwischen der *Eucken*schen Betrachtungsweise und dem älteren Wassermodell von *Bernal* und *Fowler*, und vieles spricht für einen erheblichen Wahrheitsgehalt des *Eucken*schen Modells. Die Ablehnung, die es durch *Wang*[34] auf Grund seiner Messungen des Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers erfahren hat, dürfte auf einem Mißverständnis des Begriffes „Assoziat" beruhen. Solange keine zwingenden Gründe dafür sprechen, daß das *Eucken*sche Modell zu einem falschen Bild führt, erscheint es uns besser, dieses Modell zu verwenden, als auf den Versuch einer quantitativen Beschreibung zu verzichten.

Eucken[6] gibt Molenbrüche für die Einermoleküle, Zweier-, Vierer- und Achterassoziate des Wassers für Temperaturen zwischen 0° C und 200° C an, und zwar nach zwei ein wenig differierenden Berechnungen a) und b). Danach wurden die Gleichgewichtskonstanten für die Wasserassoziation

$$K_{12} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1^2} \qquad K_{124} = \frac{\gamma_4}{\gamma_1^2 \gamma_2} \qquad K_{48} = \frac{\gamma_8}{\gamma_4^2}$$

berechnet und deren Logarithmus gegen $1/T$ aufgetragen, einerseits um die Assoziationswärmen zu bestimmen, andererseits um auf — 16,15° C extrapolieren zu können. Die berechneten Größen für diese Temperatur sind in Tab. 4 zusammengestellt. Zunächst sieht man, daß für die Bildung des Zweier- und auch noch des Viererassoziates tatsächlich ΔH etwa den doppelten Wert von ΔG besitzt. Bei der Bildung des Achterassoziates geht in ΔH offenbar ein erheblicher zusätzlicher Entropieverlust ein, weil das Achterassoziat der voluminösen Eisstruktur entspricht. Dann fällt auf, daß ΔH_{12} durchaus den Werten für eine starke

[32] Wegen der Schwierigkeiten der Abgrenzung zwischen einem Reaktionsgeschehen zwischen „chemischen" Spezies und „physikalischen" Wechselwirkungseffekten vgl. auch *J. H. Hildebrand* und *R. L. Scott*, The Solubility of Nonelectrolytes, 3rd ed., New York 1950, bes. S. 194ff.

[33] *A. Gierer* und *K. Wirtz*, Z. Naturforsch. **5a**, 577 (1950).

[34] *J. H. Wang*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 510 und 4181 (1951); vgl. auch *J. H. Wang*, *C. V. Robinson* und *I. S. Edelman*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 466 (1953).

Wasserstoffbrückenbindung entspricht, daß aber schon die Ankopplung von zwei weiteren Wasserstoffbrückenbindungen zum Viererassoziat die durchschnittliche Enthalpie einer Brückenbindung vermindert, und daß dieser Effekt besonders stark wird, wenn sich zwei Viererassoziate unter Ausbildung dreier zusätzlicher Brückenbindungen zum Achterassoziat vereinigen.

Tabelle 4. Die nach Eucken berechneten Gleichgewichtskonstanten, Enthalpien und Freien Enthalpien (in cal/mol) für die Bildung der Wasserassoziate bei — 16,15° C

Reaktion	Index	Euckensche Ber. a)			Berechnung b)		
		K	ΔH	ΔG	K	ΔH	ΔG
$_2O = (H_2O)_2$	12	40,603	— 4678	— 1892	55,98	— 4631	— 2055
$O)_2 + 2\,H_2O = (H_2O)_4$	124	41,805	— 6578	— 1906	60,53	— 6260	— 2098
$_2O)_4 = (H_2O)_8$	48	3,262	— 3211	— 604	4,656	— 3656	— 786

Um das Gleichgewicht zwischen den Wasserassoziaten auch im Mischsystem in analoger Weise beschreiben zu können, muß angenommen werden, daß der (wahre) Aktivitätskoeffizient eines Wassermoleküls unabhängig davon ist, in welchem Wasserassoziat es sich befindet. Diese Annahme ist höchstwahrscheinlich gerechtfertigt[35]. Es ist daher beispielsweise

$$K_{124} = \frac{a_4}{a_1^2 a_2} = \frac{\xi_4 \varphi_4}{\xi_1^2 \varphi_1^2 \xi_2 \varphi_2} = \frac{\xi_4 \varphi_1^4}{\xi_1^2 \varphi_1^2 \xi_2 \varphi_1^2} = \frac{\xi_4}{\xi_1^2 \xi_2}$$

Dabei ist die Bezeichnungsweise die folgende: a_1 ist die Aktivität der Einermoleküle, a_2 die der Zweierassoziate usw., während die Aktivität der beiden Komponenten Wasser und Triäthylamin im Mischsystem mit a_W bzw. a_A bezeichnet wird. Die Molenbrüche der einzelnen Spezies im reinen Wasser werden mit γ_1, γ_2 usw., im Mischsystem mit ξ_1 bis ξ_8,

[35] Eine Beeinflussung der Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den verschiedenen Wasserassoziaten durch Zusatz von Triäthylamin wäre am ehesten im Sinne der „Eisberg"-Theorie von *H. S. Frank* und *M. W. Evans*, J. Chem. Phys. **13**, 507 (1945), zu erwarten. Danach sollte also bei Zusatz von organischen Molekülen eine Bevorzugung von eisartigen Strukturen im Wasser, im *Eucken*schen Modell also der Achterassoziate, eintreten. Wir haben dementsprechend einige Berechnungen analog zu den Tab. 6 und 7 ausgeführt, bei denen die Gleichgewichtskonstante K_{48} so angesetzt wurde, daß sie mit einer Potenz des Molenbruchs von Triäthylamin zunahm. Setzt man jedoch die Abhängigkeit von der Aminkonzentration sehr stark an, so ergeben sich Folgerungen für den Verlauf der Mischungswärme, die den Beobachtungen erheblich widersprechen. Eine schwache Abhängigkeit von K_{48} von der Aminkonzentration würde zwar zu durchaus vernünftigen Folgerungen führen, doch ergeben sich keine grundsätzlich neuen Gesichtspunkte, welche die größere Kompliziertheit des Ansatzes rechtfertigen.

ξ_V und ξ_A bezeichnet, während die Molenbrüche der beiden Komponenten x_W und x_A genannt werden. Schließlich soll φ_i der Aktivitätskoeffizient einer Spezies sein, hingegen $f_W = a_W/x_W$ bzw. $f_A = a_A/x_A$ der Aktivitätskoeffizient der entsprechenden Komponente.

Zum zweiten soll vorausgesetzt werden, daß nur die Einermoleküle zum Dampfdruck ernstlich beitragen. Die Veränderung des Partialdruckes im Mischsystem und damit a_W wird also nur von der Aktivität der Einermoleküle bestimmt (diese Voraussetzung gibt uns erst das Recht, von einer Aktivität des „Wassers" zu sprechen):

$$a_W = a_1/\gamma_1$$

Damit läßt sich nun die Konstante K_a des Austauschgleichgewichtes schreiben:

$$K_a = \frac{a_V\, a_1}{a_4\, a_A} = \frac{a_V}{a_W{}^3\, a_A\, \gamma_1{}^3\, K_{124}\, K_{12}} = \frac{1}{K\, \gamma_1{}^3\, K_{124}\, K_{12}}$$

Hiebei ist K ohne Index die im vorigen Abschnitt bestimmte Dissoziationskonstante. K_a läßt sich danach sofort ausrechnen. Es ist für 257° K nach der *Eucken*schen Berechnung a) $\log K_a = -0{,}0017$, nach der Berechnung b) $\log K_a = -0{,}060$. Die Reaktionswärme der Austauschreaktion ΔH_a kann von der entsprechenden Änderung der freien Enthalpie ΔG_a nicht wesentlich verschieden sein, da solche Austauschreaktionen praktisch ohne Entropieänderung verlaufen, und wurde daher gleich $\Delta G_a = -RT \cdot \ln K_a$ gesetzt [d. i. 2 cal/mol nach Berechnung a) bzw. 71 cal/mol nach Berechnung b)]. Da ΔH_{12}, ΔH_{124} und die Temperaturabhängigkeit von γ_1 bekannt sind, läßt sich nun die Dissoziationswärme berechnen. Das Ergebnis ist $\Delta H = 3167$ cal/mol nach Berechnung a) bzw. $\Delta H = 2625$ cal/mol nach Berechnung b), in vorzüglicher Übereinstimmung zu unserer Abschätzung von knappen 3000 cal/mol.

VI. Konzentrationen und Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Spezies in der Mischung. Spektroskopische Untersuchungen

Um Aussagen über die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Spezies machen zu können, mußten zunächst Anhaltspunkte über ihre Konzentrationsverhältnisse gewonnen werden. Diese schienen am ehesten aus einer Untersuchung des langwelligen Abfalls der UV-Absorption des Triäthylamins in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration erhältlich. Der langwellige Teil der Absorption beruht auf einer Anregung eines Elektrons in nichtbindendem Zustand und die Absorption wird gelöscht, wenn das einsame Elektronenpaar des Triäthylamins blockiert wird, etwa durch eine Wasserstoffbrückenbindung.

Die Untersuchungen wurden mit einem UNICAM-Spektrophotometer SP-500 mit thermostatierbarem Küvettengehäuse bei 260—320 mμ, vor-

nehmlich aber bei 270 mμ ausgeführt. Um noch serienmäßige Küvetten benützen zu können, mußte dieses Gebiet des steilen Abfalles der Absorption gewählt werden. Die aminreichen Mischungen wurden in 2 mm-Küvetten, wasserreiche Mischungen in 10 und auch in 50 mm-Küvetten gemessen. Eine Serie von Bestimmungen wurde ohne Thermostatierung bei einer Zimmertemperatur von 16,3° C aufgenommen, eine zweite mit Thermostatierung bei einer effektiven Temperatur der flüssigen Mischungen von 1,5° C. Im ersten Fall war, besonders bei höheren Schichtdicken, schon der Einfluß der Streuung durch Clusterbildung knapp unterhalb des unteren kritischen Punktes zu beobachten, im zweiten Fall war es sehr schwierig, ein Anlaufen der Küvetten zu verhindern. Trotz Durchleiten eines kräftigen trockenen Gasstromes durch das Küvettengehäuse waren bei den aminreichen Konzentrationen oft nur die ersten Messungen reproduzierbar. Die Absorptionskurve des reinen Triäthylamins zeigte übrigens eine auffallend starke Temperaturabhängigkeit (die Kurve verlief bei tiefen Temperaturen wesentlich flacher, ein Verhalten, das durch Untersuchungen von Lösungen in Hexan bestätigt wurde), so daß es unbedingt erforderlich war, die reine Komponente bei denselben Temperaturen zu messen.

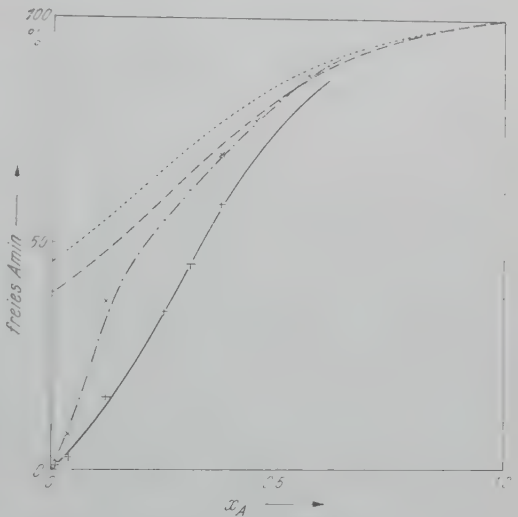


Abb. 8. Der Prozentgehalt an Triäthylamin, das nicht durch Wasserstoffbrücken gebunden ist. ------, ····· theoretische Kurven nach dem *Eucken*schen Modell und für $\varphi_1^3 \varphi_A/\varphi_V = 1$, und zwar für 0° C bzw. für 15° C; ———, —·—· experimentell für 0° C bzw. 15° C

Der auf diese Weise ermittelte Prozentgehalt an freiem Triäthylamin ist — umgerechnet auf 0° C und 15° C — in Abb. 8 und Tab. 5 wieder-

Tabelle 5. Die auf Grund des langwelligen Abfalls der Ultraviolettabsorption ermittelten Prozentgehalte an freiem Triäthylamin in Mischungen mit Wasser

x_A		0,0068	0,0314	0,1148	0,2448	0,3018	0,3708	0,4477	0,5646
% freies Amin	bei 15 °C	1,9	7,5	37	55	61,5	70	77	87
	bei 0 °C	0,9	2,5	16	35	45,5	59	(69)	(82)

gegeben. Die mutmaßliche Fehlergrenze für die einzelnen Bestimmungen möchten wir mit $\pm 2\%$ angeben.

Zur Berechnung der Molenbrüche und Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Spezies wurde nun folgendermaßen vorgegangen: Zunächst wurden verschiedene Werte von ξ_1 vorgegeben und aus den *Eucken*schen Gleichgewichtsbedingungen die zugehörigen Werte von ξ_2, ξ_4 und ξ_8 errechnet. Dann wurde $\xi_A + \xi_V = 1 - \xi_1 - \xi_2 - \xi_4 - \xi_8$ gebildet. Danach wurde das Verhältnis $\xi_A/(\xi_A + \xi_V)$ unter der Voraussetzung bestimmt, daß in der auf Grund des Austauschgleichgewichts gültigen Gleichung

$$\xi_A = (\xi_A + \xi_V) / \left(1 + K_a \frac{\varphi_A \varphi_1^3}{\varphi_V} \frac{\xi_4}{\xi_1}\right)$$

der Quotient $(\varphi_A \varphi_1^3/\varphi_V)$ gleich Eins gesetzt werden konnte. Die so ermittelten Verhältnisse $\xi_A/(\xi_A + \xi_V)$ sind ebenfalls in Abb. 8 vermerkt. Vergleicht man damit die spektroskopisch bestimmten Werte, so sieht man sofort, daß die Quotienten $(\varphi_A \varphi_1^3/\varphi_V)$ für kleine Aminkonzentrationen große Werte annehmen müssen, während sie für große Aminkonzentrationen gegen Eins streben. Die Rechnung bestätigt dies. Praktisch wurde dabei folgendermaßen vorgegangen: Für vorgegebenes ξ_1 wurden verschiedene Quotienten ausprobiert und die zugehörigen Prozentgehalte an freiem Amin sowie x_A berechnet, bis schließlich ein Punkt auf der spektroskopisch festgelegten Kurve approximiert wurde. Da sich φ_1 und φ_A nach

$$\varphi_1 = \frac{f_1 x_1 \gamma_1}{\xi_1} \qquad \varphi_A = \frac{f_A x_A}{\xi_A}$$

berechnen lassen, sind somit alle Aktivitätskoeffizienten der Spezies zugänglich. Die Rechnung wurde für 0° C und 15° C sowohl nach Berechnung a) wie nach Berechnung b) ausgeführt. Schwerwiegende Unterschiede zwischen den Ergebnissen nach den beiden Berechnungsarten bestehen nicht. Tab. 6 und Tab. 7 zeigt das Ergebnis nach Berechnung b) für 0° C bzw. für 15° C, während die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Spezies nach beiden Berechnungsarten in Abb. 9 für 0° C, in Abb. 10 für 15° C graphisch wiedergegeben sind. Abb. 11 bringt noch den Konzentrationsverlauf der Molenbrüche der einzelnen Spezies für 0° C nach Berechnung b). Ergänzend sei noch gesagt, daß der auffallendste Unterschied zwischen den beiden Berechnungsarten in dem Temperaturgang von a_V aufscheint. Für $x_2 = 0{,}25$ ist nach Berechnung a) bei 0° C $a_V = 0{,}90$ [0,95 nach b)] und bei 15° C $a_V = 0{,}77$ [0,86 nach b)].

Folgende Punkte sollen hervorgehoben werden:

1. In aminreichen Mischungen ist φ_V nahe an φ_1^3, d. h. die Verbindung vermittelt kaum die Löslichkeit von Wasser in Amin. Demgegenüber ist in wasserreichen Mischungen φ_V um Größenordnungen kleiner als φ_A, d. h. die Verbindung vermittelt sehr stark die Löslichkeit von Amin in Wasser.

2. Die Konzentration der Verbindung sinkt sehr schnell mit steigender Temperatur.

3. Die Variation von a_V mit der Konzentration ist bei 15° C über einen weiten Konzentrationsbereich praktisch Null, wie es knapp unter der kritischen Temperatur zu erwarten ist.

Tabelle 6. Modellmäßige Berechnung der Molenbrüche und Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Spezies in Wasser—Triäthylamin bei 0° C [Berechnung b)]. $K_a = 0{,}8810$

x_A	ξ_1	ξ_2	ξ_4	ξ_8	ξ_A	ξ_V	φ_1	φ_A	φ_V	a_V
0000	0,1232	0,5019	0,2227	0,1520	0,0000	0,0000				
0053	0,1200	0,4762	0,2004	0,1231	0,0020	0,0783	1,00	231,4	8,95	0,701
0087	0,1140	0,4298	0,1633	0,0817	0,0167	0,1945	1,05	36,00	4,48	0,871
0158	0,1050	0,3646	0,1175	0,0423	0,0595	0,3111	1,12	11,09	2,96	0,921
0252	0,0960	0,3048	0,0821	0,0207	0,1171	0,3793	1,22	5,92	2,48	0,941
0388	0,0870	0,2503	0,0554	0,0094	0,1812	0,4167	1,33	3,96	2,28	0,950
0571	0,0770	0,1961	0,0340	0,0035	0,2698	0,4196	1,49	2,74	2,28	0,955
0816	0,0670	0,1484	0,0195	0,0012	0,3773	0,3866	1,69	2,02	2,45	0,947
1165	0,0570	0,1074	0,0102	0,0003	0,5602	0,2649	1,94	1,31	3,46	0,917
1655	0,0470	0,0730	0,0047	0,0001	0,7219	0,1533	2,34	1,28	5,91	0,906
2353	0,0370	0,0453	0,0018	—	0,8672	0,0487	(2,74)	(0,97)	(15,4)	(0,750)
3344	0,0270	0,0241	0,0005	—	0,9328	0,0156				

Tabelle 7. Modellmäßige Berechnung der Molenbrüche und Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Spezies in Wasser—Triäthylamin bei 15° C [Berechnung b)]. $K_a = 0{,}8892$

x_A	ξ_1	ξ_2	ξ_4	ξ_8	ξ_A	ξ_V	φ_1	φ_A	φ_V	a_V
0000	0,1584	0,5307	0,2131	0,0979	0,0000	0,0000				
0501	0,1500	0,4761	0,1716	0,0634	0,0258	0,1131	1,04	27,71	7,32	0,828
1009	0,1410	0,4206	0,1340	0,0387	0,0854	0,1804	1,09	8,98	4,75	0,857
1505	0,1320	0,3686	0,1028	0,0228	0,1570	0,2177	1,17	4,92	3,95	0,861
2439	0,1140	0,2751	0,0573	0,0071	0,2985	0,2480	1,35	2,60	3,47	0,860
2929	0,1050	0,2340	0,0412	0,0037	0,3760	0,2402	1,47	2,10	3,60	0,866
3463	0,0960	0,1950	0,0288	0,0018	0,4568	0,2216	1,58	1,75	3,88	0,859
4053	0,0870	0,1602	0,0194	0,0008	0,5380	0,1944	1,75	1,50	4,44	0,862
4809	0,0770	0,1255	0,0119	0,0003	0,6287	0,1566	1,94	1,29	5,46	0,855

4. φ_1 und φ_A nehmen mit der Temperatur ab, φ_V steigt nur für große Konzentrationen der Verbindung mit T. Die starke Zunahme von f_W und f_A mit der Temperatur beruht also auf dem Temperaturgang der Gleichgewichte, was recht befriedigend ist.

Als nächstes wurde versucht, mit den so berechneten Molenbrüchen der einzelnen Spezies die Mischungswärme zu berechnen, und zwar unter der Annahme, daß die Mischungswärme nur durch die Zahl der gelösten

bzw. gebildeten Wasserstoffbrückenbindungen der diversen Assoziate bedingt sei. Das Ergebnis dieser Berechnung zeigt Abb. 12. Ein Vergleich mit Abb. 3 zeigt, daß die Mischungswärme sowohl größenordnungsmäßig richtig als auch dem Konzentrationsverlauf nach vernünftig wiedergegeben wird. Eine genaue Übereinstimmung mit dem Experiment kann ohnedies nicht verlangt werden, da doch auch ein Effekt der zwischen den

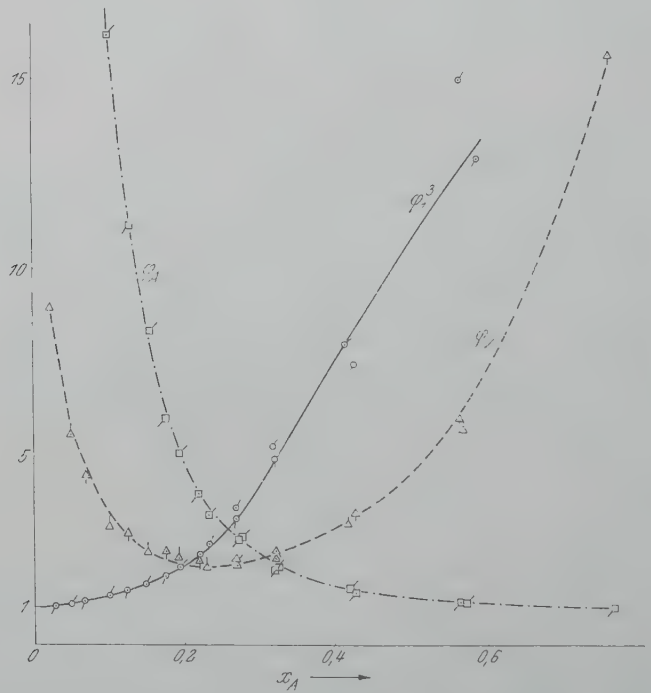


Abb. 9. Die berechneten Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Spezies im System Wasser—Triäthylamin bei 0° C. Die mit aufwärtsgerichteten Strichen markierten Punkte beziehen sich auf Berechnung a), die mit abwärtsgerichteten Strichen versehenen Punkte auf Berechnung b)

einzelnen Assoziaten und Einermolekülen wirksamen Wechselwirkungen zu erwarten ist. Die Tatsache, daß sich die mit Wasserstoffbrückenbindungen verbundenen großen Energiebeträge nach unserer Berechnung gerade richtig kompensieren, läßt wohl auf einen erheblichen Wahrheitsgehalt unseres Modells schließen.

Etwas schwieriger dürfte die Interpretation der Volumkontraktion beim Mischen sein. Ein Teil der Volumkontraktion ist auf die Verringerung der Zahl der voluminösen Achteraggregate beim Mischungsprozeß zurückzuführen, der größere Teil des Effekts ist aber wohl mit der Verbindungsbildung in Zusammenhang zu bringen. Die Schwierigkeit ist

nur, daß die Konzentration der Verbindung mit der Temperatur stark abnimmt, die Volumkontraktion jedoch kaum. Vermutlich ist auch dies eine Äußerung der zwischenmolekularen Effekte, die in unserem Modell vernachlässigt werden.

Betrachtet man die letzte Zeile von Tab. 6, so fällt auf, daß in so aminreichen Mischungen Einermoleküle des Wassers, Zweierassoziate und Verbindung in vergleichbaren Mengen vorliegen sollten, während die Zahl der höheren Wasserassoziate zu vernachlässigen ist. Dieser Umstand ließ es möglich erscheinen, im Infraroten für die drei Spezies charak-

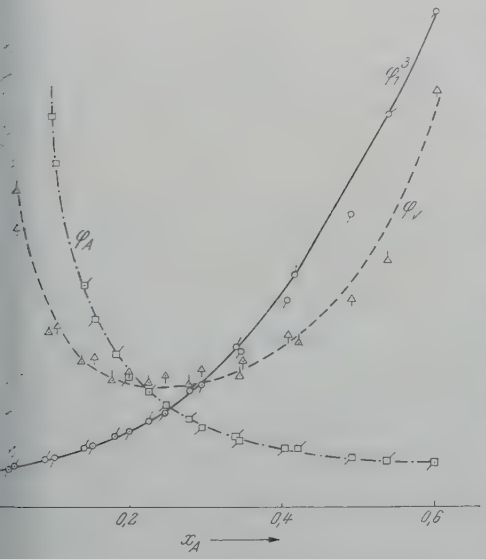


Abb. 10

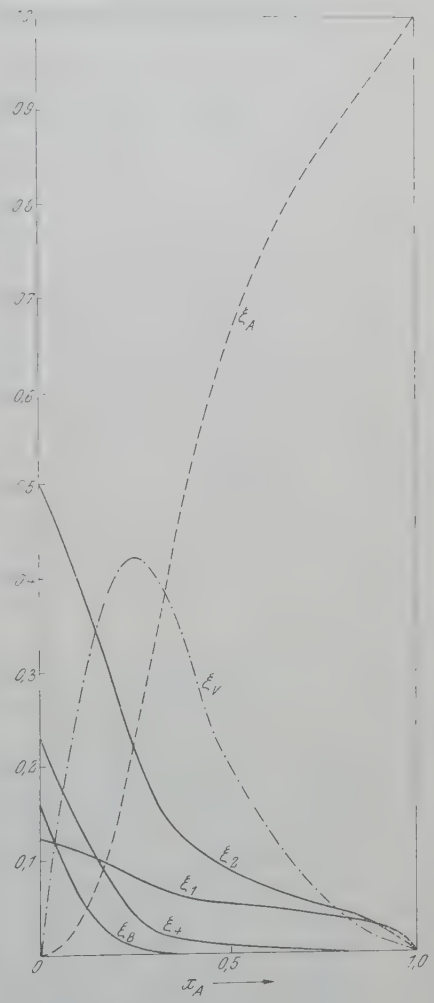


Abb. 11

Abb. 10. Die für 15° C berechneten Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Spezies im System Wasser—Triäthylamin. Die Bezeichnungsweise ist analog Abb. 9

Abb. 11. Die Molenbrüche der einzelnen Spezies im System Wasser—Triäthylamin in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration an Amin [0° C. Berechnung b)]

teristische Maxima der OH-Valenzschwingung zu erhalten. Das Ergebnis der Aufnahmen[36] der aminreichen Mischungen in 25 μ- bzw. 100 μ-BaF_2-

[36] Die Aufnahmen verdanken wir Herrn Dr. *J. Derkosch*, dem wir auch für viele Ratschläge in spektroskopischen Fragen verbunden sind.

Küvetten mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer 21 mit Flußspatoptik zeigt Abb. 13 und Abb. 14. Das Maximum bei 3675 cm^{-1} ist den freien OH-Schwingungen zuzuschreiben, während wir das Maximum bei 3160 cm^{-1} als charakteristisch für die Wasserstoffbrückenbindung in einem isolierten Zweierassoziat ansehen möchten. Die Enthalpie dieser Bindung sollte durchaus einer Verschiebung von ca. 500 cm^{-1} entsprechen. Jede Ankopplung an diese Bindung — sei es in definierter Orientierung zu einem

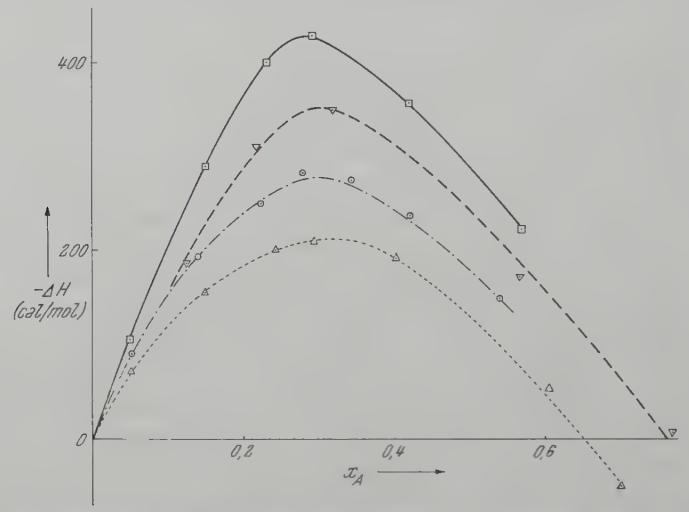


Abb. 12. Die Enthalpieänderung beim Mischen von Wasser und Triäthylamin, die durch Bildung bzw. Lösung der Wasserstoffbrückenbindungen in den einzelnen Assoziaten verursacht wird. ——— Ber. a), 0° C, —·—· Ber. a), 15° C; - - - - - - Ber. b), 0° C, ····· Ber. b), 15° C

höheren Assoziat oder zur Verbindung, sei es in loserer Wechselwirkung — erniedrigt die Enthalpie der Bindung und verkleinert die Frequenzverschiebung. Es ist daher nicht zu verwundern, wenn zwischen den beiden Extremen — freie OH-Gruppen und isolierte Zweierassoziate — verschiedene Bindungsenergien der Wasserstoffbrücken realisiert sind; in diesen Zwischenbereich fällt daher die Hauptabsorption von reinem Wasser, aber auch von nicht zu verdünntem Wasser in einem beliebigen Lösungsmittel; ebenso leider auch die Absorption der Triäthylamin—Wasser-Verbindung, die ja ebenfalls einen größeren Komplex von energetisch gleichwertigen Wasserstoffbrückenbindungen darstellt[37].

[37] Das Verhalten von Wasser in Triäthylamin, das eine Cluster-Bildung der Wassermoleküle fördert, kann nicht in Parallele gesetzt werden zu dem Verhalten in Lösungsmitteln, in denen offenbar primär eine Solvatation isolierter Wassermoleküle eintritt. Zu diesen Lösungsmitteln, denen eine stärkere Polarisierbarkeit gemeinsam sein dürfte, zählt Dioxan, Pyridin und Acetonitril [vgl. *E. Greinacher, W. Lüttke* und *R. Mecke*, Z. Elektrochem. **59**, 23 (1955)].

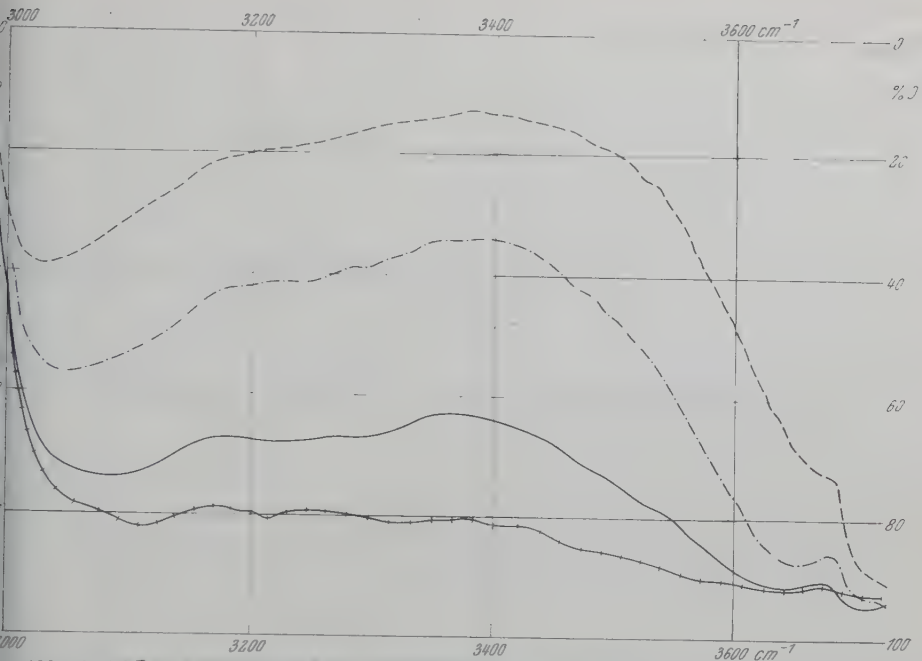


Abb. 13. Die IR-Absorption der OH-Grundschwingung des Wassers(1) in Triäthylamin-reichen Mischungen. ⊣—⊣—⊣— reines Amin; ——— $x_1 = 0{,}10$; — · — $x_1 = 0{,}23$; — — — $x_1 = 0{,}56$; Schichtdicke 25 μ

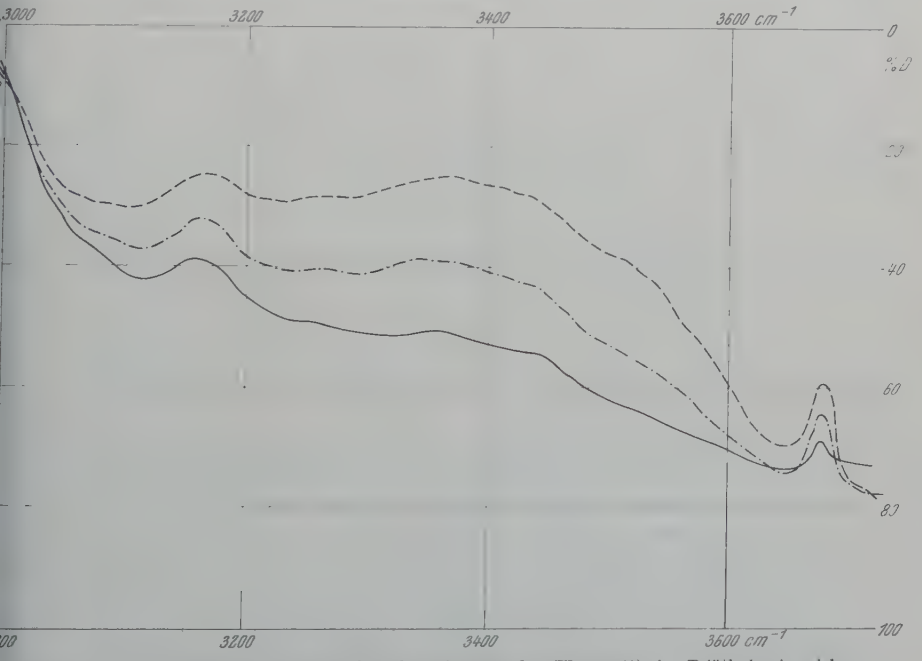


Abb. 14. Die IR-Absorption der OH-Grundschwingung des Wassers(1) in Triäthylamin-reichen Mischungen. ——— $x_1 = 0{,}015$; —·—·— $x_1 = 0{,}05$; ------- $x_1 = 0{,}10$; Schichtdicke 100 μ

Den Herren Professor Dr. *H. Nowotny*, Doz. Dr. *A. Preisinger*, Dr. *A. Neckel* und Dr. *T. Schönfeld* sowie Frau Dr. *N. Konopik* sind wir für wertvolle Diskussionen verpflichtet. Fräulein *L. Baumann* danken wir für ihre Mithilfe bei den Berechnungen.

Der eine von uns (*F. K.*) dankt dem „Theodor-Körner-Stiftungsfond zur Förderung von Wissenschaft und Kunst" für die Unterstützung seiner Arbeiten, *H. Arnold* ist dem Staatssekretariat für Hochschulwesen der Deutschen Demokratischen Republik für die Finanzierung eines Gastaufenthaltes sehr zu Dank verpflichtet, während *R. J. Munn* dem Österreichischen Bundesministerium für Unterricht sowie dem Department of Scientific and Industrial Research, London, für die Ermöglichung eines einjährigen Stipendienaufenthaltes Dank sagt.

Anmerkung bei der Korrektur: Bei der Korrektur lag den Autoren die vollständige Arbeit von *Counsell* (vgl. Anm. 11) vor, die überdies dilatometrische, konduktometrische und viskosimetrische Messungen umfaßt. Hier soll nur darauf hingewiesen werden, daß *Counsell* für geringe Aminkonzentrationen, wo nach unseren Befunden $\log f_w/x_A^2$ ein Minimum aufweist, ein stark ausgeprägtes Maximum in der Leitfähigkeit fand.

Beitrag zur Synthese von Äthylmercuriphosphat

Von

B. G. Zupančič

Aus dem Entwicklungslabor der Arzneimittelfabrik „LEK", Ljubljana (Laibach), Jugoslawien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. Juni 1961)

Es ist gelungen, Di- und Mono-äthylmercuriphosphat aus Äthylmercurichlorid über Äthylmercuriacetylid zu synthetisieren. Das als Zwischenprodukt gebildete Äthylmercuriacetylid ermöglicht den Zugang zum Endprodukt unter gleichzeitiger Beseitigung des an Alkyl gebundenen Säurerestes. Für die Bildung des Äthylmercuriphosphats ist das molare Verhältnis H_3PO_4/Hg in starkem Maße ausschlaggebend. Im Bereich der Werte dieses Molverhältnisses bis etwa 1,0 entsteht hauptsächlich Diäthyl-MP, bei höheren Werten wird ein Gemisch von Mono- und Diäthyl-MP gebildet, bei Werten um etwa 2,0 wird dagegen mehr oder weniger reines Monoäthyl-MP erhalten. Triäthylmercuriphosphat ist nach dieser Methode nicht zugänglich, obwohl dies bei einem Molverhältnis $H_3PO_4/Hg = 0{,}3$ zu erwarten wäre. Unter diesen Bedingungen wird aber stets nur Diäthylmercuriphosphat unter gleichzeitigem Ausscheiden des überschüssigen Quecksilbers erhalten.

Bei der Durchführung dieser Synthese, die in zwei Stufen verläuft, wurden die optimalen Bedingungen für die Bereitung der alkalischen Äthylmercurichloridlösung und die darauffolgende Fällung des Äthylmercuriacetylids experimentell festgestellt.

Die Synthese der Alkylquecksilberverbindungen ist seit längerer Zeit bekannt. Äthylmercurichlorid (ÄMC) wurde schon im Jahre 1854 von *Dünhaupt*[1] synthetisiert; derselbe Autor berichtete zu gleicher Zeit auch über Äthylmercuriphosphat (ÄMP). Dieses wurde dadurch erhalten, daß eine alkoholische Lösung des Äthylmercurichlorides mit Silberphosphat versetzt wurde, wobei Äthylmercuriphosphat in Form einer kristallinischen, in Wasser gut löslichen Masse gebildet wurde. In der Arbeit fanden

[1] *F. Dünhaupt*, J. prakt. Chem. **61**, 399 (1854).

sich keine Angaben über den Schmelzpunkt und sonstige analytische Daten. Den gleichen Weg schlug auch *F. C. Whitmore*[2] ein, dagegen soll nach *R. Rumpf*[3] diese Methode wegen der geringen Löslichkeit des Silberphosphates nicht geeignet sein. *Rumpf* schlägt die Überführung des ÄMC in Äthylmercurihydroxyd nach dem Verfahren von *Slotta* und *Jacobi*[4] vor. Die gebildete Base wird durch darauffolgende Behandlung mit Phosphorsäure in ÄMP übergeführt. Nach Angaben des Verfassers wird so Diäthylmercuriphosphat gebildet, und zwar im Sinne folgenden Reaktionsverlaufes:

$$C_2H_5HgCl + NaOH \rightarrow C_2H_5HgOH + NaCl \quad (1)$$

$$2\,C_2H_5HgOH + H_3PO_4 \rightarrow (C_2H_5Hg)_2HPO_4 + 2\,H_2O \quad (2)$$

Die Ausbeute bei der Reaktion soll 75% betragen. *Ainley* und Mitarbeiter[5] gingen bei der Synthese der ÄM-phosphate von Bleitetraäthyl aus. Dieses reagiert mit Quecksilberoxyd und Phosphorsäure je nach den molaren Verhältnissen entsprechend den Reaktionsgleichungen:

$$HgO + 2\,H_3PO_4 + PbEt_4 \rightarrow Et_2Hg + Et_2Pb(H_2PO_4)_2 + H_2O \quad (3)$$

$$2\,HgO + 4\,H_3PO_4 + PbEt_4 \rightarrow 2\,EtHgH_2PO_4 + Et_2Pb(H_2PO_4)_2 \quad (4)$$

$$2\,HgO + 2\,H_3PO_4 + PbEt_4 \rightarrow (EtHg)_2HPO_4 + Et_2PbHPO_4 + 2\,H_2O \quad (5)$$

$$6\,HgO + 4\,H_3PO_4 + 3\,PbEt_4 \rightarrow 2\,(EtHg)_3PO_4 + (Et_2Pb)_3(PO_4)_2 + 6\,H_2O \quad (6)$$

$$HgO + 2\,H_3PO_4 + PbEt_4 \rightarrow EtHgH_2PO_4 + Et_3PbH_2PO_4 + H_2O \quad (7)$$

Der Reaktionsverlauf im Sinne der Gl. (7) konnte experimentell nicht bewiesen werden, als Reaktionsprodukte traten Diäthylmercuriphosphat und Diäthylbleiphosphat auf. Weiterhin wurde festgestellt, daß die Bildung des Diäthylmercuriphosphats am leichtesten verläuft.

Nach Feststellungen von *Melnikov* und *Rokickaja*[6] erhält man ÄMP nach der Umsetzung äquimolarer Mengen von Diäthylquecksilber und $Hg_3(PO_4)_2$ unter gelindem Erwärmen. Als Lösungsmittel dient hierbei eine geringe Menge Wasser, die Reaktion kann aber auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels stattfinden.

Wird in eine alkalische Lösung der Alkylmercurihalide Acetylen eingeleitet, so bilden sich nach *Spahr*[7] kristallinische, in Wasser schwer lös-

[2] *F. C. Whitmore*, Organ. Cpds. of Mercury, Amer. Chem. Soc. Monograph (1921).

[3] *R. Rumpf*, Bull. Soc. Chim. France [5] **11**, 550 (1944).

[4] *K. H. Slotta* und *K. R. Jacobi*, J. prakt. Chem. [2] **120**, 249 (1929).

[5] *A. D. Ainley*, *L. A. Elson* und *W. A. Sexton*, J. Chem. Soc. [London] **1946**, 776.

[6] *N. Melnikov* und *M. J. Rokickaja*, J. obschtsch. Chim. **11**, 592 (1941); J. chem. Promyschl. **14**, 446 (1941).

[7] *Th. H. Vaughn*, *R. J. Spahr* und *J. A. Nieuwland*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 4207 (1933).

liche, chemisch gut definierte Verbindungen mit scharfen Schmelzpunkten. Die so erhaltenen Niederschläge sind mehr oder weniger unbeständig, einige von ihnen zersetzen sich schon bei Raumtemperatur an der Luft.

Durch Auflösen eines Alkylmercurihalogenids in wäßriger Natronlauge mit darauffolgender Fällung des schwer löslichen Alkylmercuriacetylids wäre eine Möglichkeit gegeben, den vorhandenen Säurerest zu beseitigen bzw. nach Bedarf gegen einen beliebigen anderen auszutauschen.

Das Ziel unserer Arbeit war, die Bildungsmöglichkeit der ÄM-Phosphate nach dem dargelegten Verfahren zu überprüfen. Die im hiesigen Betrieb vor kurzem eingeführte Synthese des ÄMC nach kontinuierlichem Verfahren gab uns — unter gleichzeitigem Inbetrachtziehen der Verwendungsmöglichkeiten desselben für die Herstellung weiterer Derivate — noch eine besondere Anregung in dieser Richtung.

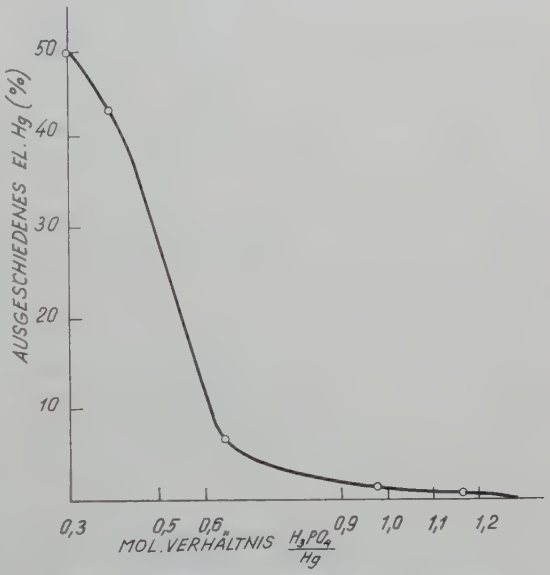


Abb. 1. Abhängigkeit der Menge des ausgeschiedenen Metalles von dem Molverhältnis H_3PO_4/Hg

Zunächst sollte geprüft werden, wie sich verschiedene molare Verhältnisse H_3PO_4/Hg auf den Reaktionsverlauf, die Art und die Menge des gebildeten Produktes auswirken. Durch Änderung des erwähnten Molverhältnisses im Bereich von 0,3 bis 2,3 ist es gelungen, Diäthyl-MP und Monoäthyl-MP zu erhalten. Nach diesem Verfahren konnte jedoch keinesfalls eine Bildung von Triäthyl-MP herbeigeführt werden. Trotz der entsprechenden Mengen der Reaktanten bildete sich stets nur Diäthyl-MP unter gleichzeitiger Ausscheidung von metallischem Quecksilber. Die Abhängigkeit der Menge des ausgeschiedenen Metalles von dem jeweils gewählten Molverhältnis ist aus Abb. 1 zu entnehmen.

Im Bereich der molaren Verhältnisse H_3PO_3/Hg von 0,3 bis 1,17 entsteht nach unseren Erfahrungen mehr oder weniger reines Diäthyl-MP. Bei der Reaktion im wässerigen Medium bilden sich bei einem Molverhältnis H_3PO_4/Hg von 1,28 schon beträchtliche Mengen an Monoäthyl-MP. Bei höheren Werten dieses Verhältnisses nimmt die Menge des gebildeten Monoäthyl-MP rasch zu. Die Spaltung der Äthylmercuriacetylide, die

als Zwischenprodukte bei der Reaktion gebildet werden, führten wir in wässerigem und alkohol. Medium durch. In alkohol. Lösungen ist der Grenzwert der Molverhältnisse H_3PO_4/Hg, bei welchem während der Reaktion auch Monoäthyl-MP gebildet wird, etwas herabgesetzt, so daß schon bei einem Verhältnis von 1,15 ein Gemisch von Monoäthyl-MP und Diäthyl-MP erhalten wird. Die Verwendung von Äthanol als Lösungsmittel führt zu keinen größeren Ausbeuten an Endprodukt. Die Vorteile eines verd. alkohol. Mediums zeigen sich darin, daß die in Wasser unlöslichen Äthylmercuriacetylide besser benetzt werden, wodurch die Dauer ihrer Umsetzung mit der Säure auf etwa die Hälfte herabgesetzt wird. Das hierbei erhaltene Endprodukt zeichnet sich durch hohe Reinheit aus.

An Hand der oben genannten Feststellungen könnten für die Bildung des Di-äthylmercuriphosphates und Mono-äthylmercuriphosphates folgende Reaktionsgleichungen aufgestellt werden:

$$C_2H_5HgC{\equiv}CHgC_2H_5 + H_3PO_4 \rightarrow (C_2H_5Hg)_2HPO_4 + C_2H_2 \quad (8)$$

$$C_2H_5HgC{-}CHgC_2H_5 + 2\ H_3PO_4 \rightarrow 2\ C_2H_5HgH_2PO_4 + C_2H_2 \quad (9)$$

$$3\ C_2H_5HgC{\equiv}CHgC_2H_5 + 2\ H_3PO_4 \rightarrow 2\ (C_2H_5Hg)_2HPO_4 + 3\ C_2H_2 \quad (10)$$

Die an sich denkbare Reaktionsgleichung, welche der Bildung des Triäthyl-MP entspräche, konnte dagegen nicht experimentell verwirklicht werden, vielmehr scheint folgende Umsetzung einzutreten:

$$6\ C_2H_5HgC{\equiv}CHgC_2H_5 + 3\ H_3PO_4 + 6\ H_2O \rightarrow 3\ (C_2H_5Hg)_2HPO_4 + 6\ Hg + 6\ C_2H_2 + 6\ C_2H_5OH \quad (11)$$

Der Einfluß des molaren Verhältnisses H_3PO_4/Hg auf den Verlauf der Umsetzung des Äthylmercuriacetylides mit Phosphorsäure ist aus Tab. 1 zu entnehmen.

Bei unseren Versuchen wurde ein Äthylmercuriacetylid mit 80,6% Hg-Gehalt verwendet, 80 g auf 400 ml des Lösungsmittels. Die Ausbeute an Diäthyl-MP bzw. Monoäthyl-MP liegt beim angeführten Verfahren zwischen 76 und 85% bzw. 81 und 87% d. Th., bezogen auf das eingesetzte ÄMC. In 96proz. Äthanol ist Monoäthyl-MP löslicher als Diäthyl-MP. Da für die praktische Anwendung dieser Substanzen als Fungicide auch Gemische mit Erfolg eingesetzt werden[8], erübrigt sich aber die Reinigung der Rohprodukte auf die genannte Weise.

Äthylmercurihydroxyd kann nach *Slotta* und *Jacobi*[4] in öliger Form aus ÄMC bereitet werden. Rohes mit 5proz. HCl gewaschenes ÄMC haben wir einer weiteren Reinigung über die Base in alkohol.-alkalischem Medium unterworfen. Auf diese Weise kann man zwar das Äthyl-HgCl in einem kleinen Lösungsmittelvolumen auflösen, wir stellten aber fest, daß nach dem Verdünnen der alkohol. Lösung mit Wasser vor dem Einleiten

[8] *J. Kišpatić* (unveröffentlicht).

Tabelle 1. Einfluß des molaren Verhältnisses H_3PO_4/Hg auf den Verlauf der Umsetzung des Äthylmercuriacetylides mit Phosphorsäure

Versuch Nr.	Verhältnis H_3PO_4/Hg	Konz. der H_3PO_4 (%)	Menge des ausgeschiedenen Hg (%)	Lösungsmittel	Reaktionsdauer (Stdn.)	Reaktionstemp. (°C)	Ausbeute (g)	Hg-Gehalt des Prod. (%)	P-Gehalt des Prod. (%)	Schmp. °C
1	0,31	1,32	49,8	Wasser	3	70—80	22,4	70,8	6,37	170—175
2	0,64	2,69	6,94	Wasser	2	70—80	69,8	69,9	6,42	168—170
4	0,98	4,12	1,31	Wasser	2,5	60—70	85,4	69,9	6,40	170—172
5	1,17	4,97	1,08	Wasser	2,5	60—70	79,7	69,2	6,42	168—171
7	1,96	8,2	0,23	Wasser	2,5	60—70	101,1	58,78	9,40	110—115
9	0,86	3,7	2,32	verd. Alkohol	2	60—70	83,8	71,4	6,08	170—172
10	1,15	4,93	0,00	Alkohol	2,75	104,0				90—130

Für Diäthyl-MP. Theor. Ausb.: 92,0 g, bei Monoäthyl-MP: 108,1 g.

Tabelle 2. Löslichkeit des Äthylmercurichlorids (mit 67,9% Hg-Gehalt) in alkalischem Medium unter verschiedenen Bedingungen

Versuch Nr.	Molverhältnis NaOH/ÄMC	Konz. des NaOH (%)	Medium	Temp. (°C)	Arbeitsweise	Dauer der Auflösung (Min.)	Ungelöst. Rückstand (%)	Gesamtes Vol. (ml)	Bemerkung
1	1,2	6,7	Wasser	50—55	Zutropfen des 33proz. NaOH in ÄMC in 150 ml Wasser	60	14,4	215	
3	1,8	8,51	Wasser	50—55		60	7,0	273,7	
4	1,5	0,636	Wasser	20—25	Zugabe von ÄMC in 2500 ml NaOH	105	0	2500	
5	1,6	0,834	Wasser	20—25		60	0	2500	
6	1,6	2,05	Wasser	40—45		35	0	1000	Keine Fällung nach beliebigem Verdünnen mit Wasser
8	1,6	4,99	Wasser	40—45		8	0	400	
9	1,6	7,75	Wasser	40—45		60	13,12	250	
11	1,2	6,7	verd. Äthanol	50—55	Zutropfen des 33proz. NaOH	60	0	215	Ausscheidung von ÄMC nach Wasserzugabe
14	1,8	8,51		50—55		60		273,7	

Tabelle 3. Die Menge des ausgeschiedenen Äthylmercuriacetylids in Abhängigkeit von verschiedenen Reaktionsbedingungen

Versuch	Molverhältnis NaOH/ÄMC	Reaktionsvolumen (ml) für 80 g ÄMC	Reaktionszeit (Stdn.)	Temp. (°C)	Ausbeute I. Prod. %	Ausbeute II. Prod. %	Gesamte Ausb. %	Hg-Gehalt %
2	1,6	1000	2	10—12	85,7	1,56	87,26	80,6
3	1,5	2000	2	10—12	87,2	0,27	87,47	80,6
4	1,5	700	2	10—12	91,3	0,58	91,88	80,2
5	1,5	1000	2	10—12	91,75	—	91,75	80,4
6	1,6	1000	3	20—30	90,8	—	90,8	80,6

des Acetylens Äthyl-HgCl wieder ausgeschieden wird. Daher setzten wir bei weiteren Versuchen lediglich wässerige Natronlauge ein. Hierbei wurden die Bedingungen, die eine möglichst rasche und vollkommene Auflösung des Salzes ermöglichen, eingehend studiert (Tab. 2).

Zur Auflösung des Äthyl-HgCl verwendet *Spahr*[7] 10proz. wässerige Kalilauge, und zwar 100 ml/g. Wir stellten fest, daß für betriebliche Produktion die billigere Natronlauge eingesetzt werden kann, welche außerdem noch etwa die zehnfache Menge des Äthyl-HgCl aufzulösen vermag.

Wird in eine alkohol. Lösung des Äthyl-HgCl Acetylen eingeleitet, so bildet sich Äthylmercuriacetylid. Wir waren bestrebt, durch weitere Versuche diese Phase der Synthese so ökonomisch wie möglich zu gestalten.

Zu diesem Zweck wurden beim Einleiten des Acetylens die Temperatur, das Molverhältnis $NaOH/C_2H_5HgCl$, die Reaktionsvolumina, die Zeit des Einleitens u. a. variiert (Tab. 3).

Experimenteller Teil

Anhand der durchgeführten Versuche und des eingehenden Studiums verschiedener Reaktionsbedingungen legten wir für die Synthese des Di-äthylmercuriphosphates bzw. Mono-äthylmercuriphosphates folgende Arbeitsvorschrift fest.

Bereitung der alkal. Lösung des Äthylmercurichlorids:

In einem 2-l-Becherglas, das mit einem Rührer versehen ist, werden 23,1 g (0,56 Mol) 97proz. NaOH in 900 ml Wasser gelöst. Unter fortwährendem Rühren trägt man 99 g (0,36 Mol) Äthyl-HgCl (mit 67,9% Hg-Gehalt) portionsweise ein. Während des Auflösens soll die Temp. 40—45° C betragen (Wasserbad). Das Auflösen des ÄMC nimmt etwa 1 Stde. in Anspruch. Die erhaltene leicht getrübte Lösung wird noch warm durch eine Glasfritte G 4 filtriert.

Bildung des Äthylmercuriacetylids:

Die auf Raumtemperatur abgekühlte alkohol. ÄMC-Lösung wird in einen 2-l-Vierhalskolben gebracht, der mit einem KPG-Hohlrührer zum Einleiten des Acetylens versehen ist. Das Acetylen wird durch zwei Waschflaschen mit $HgCl_2$- und Pb-Acetat-Lösungen geleitet. Im Reaktionsgefäß nicht absorbiertes Acetylen wird ins Freie abgeleitet. Während des Einleitens (2 Stdn.) wird der Inhalt des Kolbens auf 25—30° C erwärmt. Nach beendeter Reaktion läßt man das Reaktionsgemisch über die Nacht stehen, worauf das Äthylmercuriacetylid auf der Nutsche mit Wasser Cl -frei gewaschen, dann bei 40—45° getrocknet wird. Ausb.: 87—91% d. Th.

Die Trocknung des Äthylmercuriacetylids erübrigt sich, wenn es zu ÄMP weiterverarbeitet wird.

Umsetzung des Äthylmercuriacetylids zu Di-äthylmercuriphosphat:

In einem 1-l-Vierhalskolben werden unter fortwährendem Rühren 80 g Äthylmercuriacetylid (Hg-Gehalt 80,6%) mit 300 ml Wasser und 59 ml 25proz. Phosphorsäure versetzt. Zur besseren Benetzung des Acetylids setzt man noch 40 ml 96proz. Alkohol hinzu. Nach 2stdg. Rühren bei 60—70° C geht der größte Teil des Acetylids in Lösung, hierbei kann sich ein wenig Hg (1—2 g) ausscheiden. Die noch heiße Lösung wird durch eine vorgewärmte Glasfritte G 4 in einen Dreihalskolben filtriert, dann bei 40—70° C das Wasser im Vakuum abdestilliert. Das ausgeschiedene Äthylmercuriphosphat spült man mit einem Alkohol-Äther-Gemisch (1:1) in ein Becherglas, kühlt gut mit Eis und saugt auf einer Porzellannutsche das Lösungsmittel scharf ab. Das Trocknen soll bei mäßiger Temp. (40—50° C) erfolgen. Die Ausb. betragen 87—93% d. Th.

Umsetzung des Äthylmercuriacetylids zu Monoäthylmercuriphosphat:

Diese Umsetzung erfolgt in analoger Weise wie die oben beschriebene Darstellung des Diäthylmercuriphosphats.

Auf 80 g Acetylid nimmt man 131 ml Phosphorsäure (25proz.) und 270 ml Wasser. In diesem Falle ist der Äthanolzusatz nicht nötig. Die Menge des erhaltenen Monoäthylmercuriphosphats beträgt 93—96% d. Th.

Der Hg-Gehalt in Äthylmercurichlorid und Äthylmercuriacetylid wurde komplexometrisch mit Komplexon III unter Verwendung von Eriochromschwarz als Indikator nach der Methode von *Přibil*[9] bestimmt.

Die Bestimmungen des Quecksilbers in Äthylmercuriphosphaten erfolgten nach *Fitzgibbon*[10], bei den Phosphorbestimmungen hielten wir uns an die Vorschriften von „Official Methods of Analysis of the Ass. of Off. Agricultural Chemists", p. 9[11].

Für die freundliche Durchführung der Analysen danke ich Dipl.-Ing. *B. Kumelj* recht herzlich.

---

[9] *R. Přibil*, Komplexometrie (Chemapol), S. 27 (1954).

[10] *A. I. C. Fitzgibbon*, Analyst **62**, 654 (1937).

[11] Offic. Methods of Analysis Assoc. Offic. Agricult. Chemists, p. 9 (1957)

Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Chinolacetate

Von

A. Siegel und **Helene Clodi**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 12. Mai 1961)

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Chinolacetate führt zur Bildung von Reaktionsprodukten, aus denen durch Hydrolyse m-chlorsubstituierte Phenylphosphorsäuren hervorgehen. Diese liefern bei thermischer Spaltung oder bei alkalischer Hydrolyse entsprechende m-Chlorphenole.

Im Rahmen der Arbeiten über das reaktive Verhalten von Chinolacetaten gegenüber verschiedenen Verbindungsklassen[1] wurde von uns die Reaktion einiger o-Chinolacetate gegen Phosphorhalogenide untersucht. Hierbei zeigte sich, daß der Reaktionsverlauf und die dabei gebildeten Reaktionsprodukte bei den verschiedenen Phosphorhalogeniden (Phosphorpentachlorid, Phosphorpentabromid, Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid, Phosphortribromid) starke Unterschiede zeigten. Im folgenden sollen die von uns bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf einige o-Chinolacetate erhaltenen Ergebnisse beschrieben werden.

Die Reaktion von Phosphorpentachlorid mit o-Chinolacetaten verläuft sehr heftig. Bereits beim Vermischen von gepulvertem, festem Chinolacetat mit festem Phosphorpentachlorid kommt es zu einer unter beträchtlicher Erwärmung und Verdampfung flüchtiger Reaktionsprodukte vor sich gehenden Umsetzung, die ein gelb gefärbtes, nach PCl_5 riechendes Öl liefert. Wir haben daraufhin die Reaktion in der im experimentellen Teil näher beschriebenen Form durchgeführt, bei der das Chinolacetat im Lauf der Reaktion allmählich zugefügt wird. Die Reaktion konnte auch unter Verwendung von Acetylchlorid als Lösungsmittel durch-

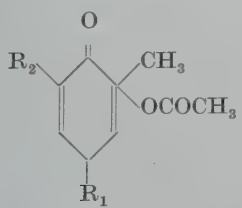
[1] Z. B. *E. Fulmek, A. Siegel, F. Wessely* und *H. Clodi*, Mh. Chemie **91**, 1167 (1960).

geführt werden, doch ergibt diese Durchführungsform weder bei der Aufarbeitung noch hinsichtlich der Ausbeute merkliche Vorteile.

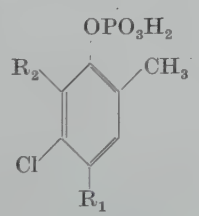
Das erwähnte Reaktionsprodukt ließ sich weder zur Kristallisation bringen, noch auch unzersetzt destillieren. Die Hauptmenge ging mit wäßriger Natronlauge oder Natriumhydrogencarbonatlösung in Lösung; nur ein kleiner Teil blieb ungelöst und wurde in Äther aufgenommen. Beim Ansäuern der alkalischen oder bicarbonatalkalischen Lösung trat eine Fällung auf, die ebenfalls in Äther aufgenommen wurde. Nach Verdampfen dieses Äthers verblieb eine braune kristalline Masse, aus der wir durch mehrmaliges recht verlustreiches Umkristallisieren weiße Kristalle der Summenformel $C_7H_8ClO_4P$ erhielten. Diese erwiesen sich bei der Titration als zweiprotonige Säure und gaben mit Blei-, Thorium- oder Bariumacetatlösungen wasserunlösliche Niederschläge. Bei der Destillation dieser Substanz im Vakuum kam es zu einer Spaltung, bei der sich ein Sublimat weißer Kristalle bildete, die als 5-Chlor-2-methylphenol identifiziert werden konnten. Weiters bildete sich bei der thermischen Spaltung ein undestillierbarer Rückstand, der stark saure Reaktion zeigte und sich als phosphorhaltig erwies.

Aus diesen Ergebnissen war zu schließen, daß es sich bei dem Hydrolysenprodukt um 5-Chlor-2-methyl-phenylphosphorsäure (Ia) handelt. Diese Annahme konnte auch durch Mischschmelzpunkt mit einem auf anderem Weg synthetisierten Präparat bestätigt werden.

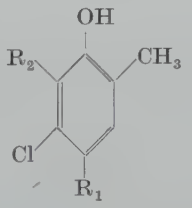
Das nach Hydrolyse des primären Reaktionsproduktes in alkalischem oder hydrogencarbonatalkalischem Milieu ungelöst gebliebene, ziemlich zähflüssige bräunliche Öl lieferte bei der Kugelrohrdestillation ebenfalls das oben erwähnte 5-Chlor-2-methylphenol. Desgleichen bildete sich dieses Chlorkresol bei energischer Behandlung des ursprünglich in alkalischem Milieu ungelöst gebliebenen Produktes mit Natronlauge. Dies legt die Vermutung nahe, daß es sich bei dieser Fraktion um höhere Ester der Phosphorsäure handeln könnte.



I: $R_1 = R_2 = H$
II: $R_1 = R_2 = CH_3$
III: $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$
IV: $R = H$, $R_2 = CH_3$



Ia: $R_1 = R_2 = H$
IIa: $R_1 = R_2 = CH_3$
IIIa: $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$



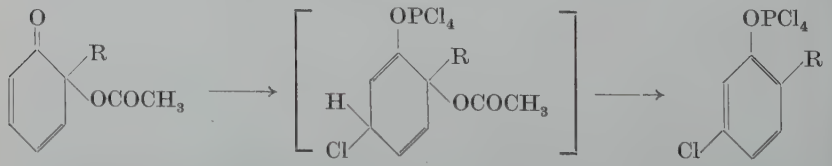
Ib: $R_1 = R_2 = H$
IIb: $R_1 = R_2 = CH_3$
IIIb: $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$
IVb: $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$

Außer mit dem 2-Methyl-o-chinolacetat wurde die Einwirkung von Phosphorpentachlorid nach der erwähnten Methode auch mit 2,4-Di-

methyl-, 2,4,6-Trimethyl- sowie mit 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat durchgeführt. Mit den beiden erstgenannten Substanzen verlief die Reaktion völlig analog der mit dem 2-Methylchinolacetat. Es entstand nach Hydrolyse des Reaktionsgemisches wieder als Hauptprodukt die entsprechende Monoarylphosphorsäure, die allerdings nur im Fall des Trimethylderivats in kristallisierter Form erhalten werden konnte. Die thermische Behandlung dieser Phosphorsäuren ergab die entsprechenden Chlorphenole.

Bei der Umsetzung des Phosphorpentachlorids mit dem 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat erhielten wir ein Reaktionsprodukt, das nach Hydrolyse mit Natriumhydrogencarbonatlösung vorwiegend ein darin unlösliches Produkt ergab, das erst bei Einwirken von Natronlauge in der Siedehitze unter Bildung eines entsprechenden Chlorphenols hydrolysiert wurde. Hingegen gingen bei der Hydrolyse des Reaktionsgemisches nur sehr geringe Mengen in der Natriumhydrogencarbonatlösung in Lösung. Nach Ausfällen und Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Rückfluß wurde hieraus neben dem Chlorphenol auch eine chlorfreie Substanz der Summenformel $C_8H_{10}O_2$ erhalten. Diese wurde, da sie nur in sehr geringer Menge anfiel, nicht weiter untersucht. Es könnte sich hierbei um eines der isomeren Dihydroxy-xylole handeln.

Es war also bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Chinolacetate in den von uns untersuchten Fällen einerseits zur Ausbildung einer Phosphorsäuregruppierung mit O—P-Bindung an Stelle der ursprünglichen chinolischen Oxo-Gruppe und andererseits zum Eintritt eines Chloratoms in eine m-Stellung gekommen. Gleichzeitig bildete sich unter Verschwinden des chinolischen Acetoxyls ein aromatisches System aus. Diese Tatsachen legten in Verbindung mit der in zahlreichen Fällen bereits beobachteten Anlagerung verschiedener Verbindungen an o-Chinolacetate[1] den Gedanken nahe, daß der primäre Reaktionsschritt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid in einer 1,4-Anlagerung von PCl_4^+ und Cl^- an das C=C—C=O-System des Chinolacetats besteht. Unter formelmäßiger Abspaltung von Essigsäure — die durch das überschüssige PCl_5 in Acetylchlorid übergeht — wird dann als erstes Reaktionsprodukt eine Substanz mit der Gruppierung $ROPCl_4$ gebildet:



Derartige Verbindungen sind in der Literatur bereits mehrfach beschrieben und werden auch als „Quasiphosphoniumverbindungen“[2] be-

[2] *G. M. Kosolapoff*, Organophosphorus Compounds; Verl. John Wiley, New York, S. 120.

zeichnet. Es sind undestillierbare, relativ leicht hydrolysierbare Verbindungen, die in ihrem reaktiven Verhalten dem PCl_5 sehr nahestehen. Es ist somit anzunehmen, daß auch die oben beschriebenen öligen Reaktionsprodukte aus der Umsetzung der Chinolacetate mit PCl_5 aus solchen Quasiphosphoniumverbindungen bestehen. Bei der Hydrolyse liefern sie natürlich die entsprechenden Arylphosphorsäuren.

Wegen des erwähnten dem PCl_5 analogen reaktiven Verhaltens der Quasiphosphoniumverbindungen ist auch die Möglichkeit in Erwägung zu ziehen, daß diese zum Teil mit noch unumgesetztem Chinolacetat weiterreagieren, wodurch es zu Verbindungen des Typs $(RO)_2PCl_3$ und $(RO)_3PCl_2$ kommt, deren Verseifung dann zu Di- und Triarylestern der Phosphorsäure führt. Die Bildung der letzteren könnte das Auftreten von alkaliunlöslichen Fraktionen bei der Hydrolyse der Reaktionsgemische erklären, deren weitere Spaltung natürlich zu denselben Chlorphenolen führen muß wie die Hydrolyse oder thermische Spaltung der Monoarylphosphorsäuren.

Die für den diskutierten Reaktionsmechanismus ausschlaggebende Anlagerungsfähigkeit des Phosphorpentachlorids in Form von PCl_4^+- und Cl^--Ionen wurde von verschiedenen Autoren auch bei anderen Reaktionen dieses Phosphorhalogenids in Erwägung gezogen. So nehmen *M. S. Newman* und *L. L. Wood*[3] einen solchen Mechanismus für die bekannte Umsetzung des PCl_5 mit Ketonen an, bei der dann in Folge von Sekundärreaktionen geminale Dichloride und Chlorolefine entstehen. In gleicher Weise deuten diese Autoren die Bildung von 1,1-Dichlor-2-buten und 1,3-Dichlor-1-buten bei der Einwirkung von PCl_5 auf Crotonaldehyd, die von *L. J. Andrews*[4] beschrieben worden war. In anderen Fällen, wie bei Indenderivaten[5] konnten die bei der Anlagerung gebildeten Verbindungen mit der Struktur $RPCl_4$ auch in Substanz gefaßt werden. Diese Reaktionsfähigkeit des Phosphorpentachlorids steht auch im Einklang mit dem durch ramanspektroskopische[6] sowie durch röntgenographische[7] Messungen erwiesenen polaren Aufbau dieser Verbindung, bei der im festen Zustand ein Ionengitter aus PCl_4- und PCl_6-Ionen vorliegt. Ein analoger Aufbau liegt zum Teil auch noch in der flüssigen Phase und in manchen Lösungen des PCl_5 vor.

Der von uns untersuchten Umsetzung von o-Chinolacetaten mit Phosphorpentachlorid könnte unter Umständen auch eine gewisse präparative

[3] *M. S. Newman* und *L. L. Wood*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4301 (1959).

[4] *L. J. Andrews*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2584 (1946).

[5] *E. Bergmann* und *A. Bondi*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1158 (1930) und **64**, 1455 (1931).

[6] *H. Moureu*, *M. Nagat* und *G. Wetroff*, Compt. rend. hebdomad. Acad. Sci. Paris **205**, 276 und 545 (1937).

[7] *D. Clark*, *H. M. Powell* und *A. F. Wells*, J. Chem. Soc. [London] **1942**, 645.

Bedeutung zukommen, da die so dargestellten m-chlorsubstituierten Phenole und Phenylphosphorsäuren wegen der o- und p-dirigierenden Wirkung der Hydroxygruppe sonst nur auf Umwegen zugänglich wären.

Für die Anregung zu dieser Arbeit danken wir Herrn Professor Dr. *F. Wessely*.

Experimenteller Teil

Umsetzung von PCl_5 mit 2-Methyl-o-chinolacetat (I):

In einem mit Anschützaufsatz und Rückflußkühler versehenen Kolben wurden 10 g PCl_5 und in das seitliche Rohr des Anschützaufsatzes 4 g pulverisiertes I gegeben. Nach Zufügen einer kleinen Menge des Chinolacetats zum PCl_5 und gelindem Erwärmen trat die Reaktion ein, deren flüchtige Reaktionsprodukte im Laufe von einigen Min. zum Herabspülen der Hauptmenge des Chinolacetats in den Kolben führten. Nach dem Abklingen der Reaktion und Abkühlen des Gemisches auf Zimmertemp. trugen wir dieses unter Kühlung mit Eiswasser portionenweise in gesätt. wäßrige $NaHCO_3$-Lösung oder in 2 n-NaOH ein. In beiden Fällen ging hierbei die Hauptmenge des Gemisches in Lösung. Die nicht in Lösung gegangenen Anteile wurden durch Ausschütteln in Äther aufgenommen.

Die alkal. Lösung ergab beim Ansäuern mit konz. HCl eine Fällung, die bei einzelnen Ansätzen bereits nach einigem Stehen zu einer gelbbraunen Masse kristallisierte. Diese Fällung wurde durch Extraktion in Äther aufgenommen. Nach Abdestillieren des Äthers konnte ein braunes Produkt erhalten werden, das erst nach mehrmaligem, sehr verlustreichem Umkristallisieren aus Chloroform-Äther oder aus Wasser weiße Kristalle der 5-Chlor-2-methylphenylphosphorsäure (I a) mit einem Schmp. von 184° ergab. Ausb. (Rohprodukt) etwa 60%, bez. auf eingesetztes Chinolacetat.

$C_7H_8ClO_4P$. Ber. C 37,70, H 3,62, Cl 15,95, P 13,94.
Gef. C 37,12, H 3,59, Cl 16,50, P 13,95.

Diese Säure I a ist in Äther, Alkohol, Dioxan, Tetrahydrofuran, Petroläther, Benzol und auch in Wasser relativ gut löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit wäßrigen Blei-, Silber-, Thorium- oder Bariumacetatlösungen Niederschläge farbloser Salze. Bei der Vakuumdestillation der Säure im Kugelrohr kommt es zu der weiter unten näher beschriebenen Spaltung.

Der Ätherextrakt der nach Hydrolyse des Reaktionsgemisches in Alkali bzw. in $NaHCO_3$-Lösung unlöslich gebliebenen Anteile ergab nach Abdestillieren des Lösungsmittels eine braune harzige Masse, aus der bei der Vakuumdestillation im Kugelrohr als Sublimat ebenfalls das weiter unten beschriebene Chlorphenol I b erhalten wurde. Gleichfalls zur Bildung von I b führte die Hydrolyse dieses Produktes durch mehrstdg. Erwärmen mit 2 n-NaOH am Wasserbad.

Thermische Spaltung der Säure I a:

Bei der Destillation im Kugelrohr (0,1 Torr, Badtemp. 120°) lieferte die Säure I a ein Sublimat weißer Kristalle des 5-Chlor-2-methyl-phenols (I b), die nach Umkristallisieren aus Äther-Petroläther und nochmaliger Sublimation bei 73° schmolzen; Mischprobe.

C_7H_7ClO. Ber. C 58,96, H 4,95, Cl 24,87. Gef. C 58,30, H 4,91, Cl 24 93.

Neben dem Chlorphenol I b bildete sich bei der thermischen Zersetzung der Säure I a eine geringe Menge eines bei 220° Badtemp. und 0,1 Torr destillierenden Öles, das nach längerem Stehen erstarrte und Kristalle (Schmp. 133°) ergab. Eine nochmalige Sublimation dieses Produktes ergab weitere Zersetzung unter Bildung von I b.

Als Destillationsrückstand verblieb bei der Zersetzung der Säure I a in der Endkugel eine braune, undestillierbare, sauer reagierende Masse, in der sich Phosphor nachweisen ließ.

Umsetzung von PCl_5 mit 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat (II):

Die Umsetzung von 4 g II mit 8,6 g PCl_5 wurde völlig analog der oben beschriebenen Umsetzung von I mit PCl_5 durchgeführt. Auch hier lieferte die Hydrolyse der Reaktionsprodukte einen mengenmäßig überwiegenden alkalilöslichen Anteil und eine geringfügige alkaliunlösliche Fraktion. Der alkalilösliche Anteil ergab nach entsprechender Aufarbeitung ein Rohprodukt (70% d. Th.), das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äther-Chloroform die 3-Chlor-2,4,6-trimethyl-phenylphosphorsäure (II a) mit einem Schmp. von 195° lieferte.

$C_9H_{12}ClO_4P$. Ber. C 43,13, H 4,83, Cl 14,15, P 12,36, ÄG 125.
Gef. C 44,02, H 4,92, Cl 14,80, P 12,55, ÄG 125.

Die Eigenschaften dieser Säure sind weitgehend analog denen der Säure I a. Auch hier führt die Destillation zur völligen Spaltung und Bildung eines Chlorphenols (II b).

Der bei der Hydrolyse des Reaktionsgemisches von PCl_5 mit II in 2 n-NaOH ungelöst gebliebene Anteil wurde mit Äther aufgenommen und ergab nach Abdestillieren des Äthers ein bräunliches Produkt, das nach längerem Stehen kristallisierte und nach Umkristallisieren aus $CHCl_3$ farblose Kristalle vom Schmp. 245° lieferte.

$C_9H_{11}ClO_3$. Ber. C 53,4, H 5,5, Cl 17,5. Gef. C 53,1, H 5,2, Cl 18,5.

Eine nähere Untersuchung dieser Substanz wurde wegen der sehr geringen Menge, in der sie anfiel, nicht durchgeführt.

Thermische Spaltung der Säure II a:

Die Kugelrohrdestillation der Säure II a wurde analog wie bei der Säure I a durchgeführt und lieferte neben einem beträchtlichen undestillierbaren Rückstand ein farbloses Sublimat, aus dem durch Umkristallisieren aus Petroläther weiße Kristalle vom Schmp. 84° erhalten wurden. Nach Analyse, Verhalten und Bildungsweise liegt 3-Chlor-2,4,6-trimethylphenol (II b) vor.

$C_9H_{11}ClO$. Ber. C 63,38, H 6,45, Cl 20,78. Gef. C 63,70, H 6,77, Cl 21,00.

Umsetzung von PCl_5 mit 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat (III):

Auch hier entstand ein Reaktionsgemisch, aus dem durch Hydrolyse mit 2 n-NaOH als Hauptprodukt eine darin lösliche Fraktion erhalten wurde. Das daraus nach entsprechender Aufarbeitung in einer Ausb. von etwa 50% isolierte Produkt konnte allerdings in diesem Fall nicht zur Kristallisation gebracht werden. Seine Sublimation im Kugelrohr bei 0,1 Torr ergab Spaltung und Bildung eines bei einer Badtemp. von etwa 140° übergehenden Sublimats, das nach Umkristallisieren aus Ligroin und nachfolgender nochmaliger Subli-

mation weiße Kristalle vom Schmp. 90° lieferte, die nach Eigenschaften und Bildung als 5-Chlor-2,4-dimethylphenol (III b) anzusprechen sind.

C_8H_9ClO. Ber. C 61,34, H 5,75, Cl 22,68. Gef. C 61,53, H 5,67, Cl 22,34.

Umsetzung von PCl_5 mit 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat (IV):

In diesem Fall führte die Hydrolyse der Reaktionsprodukte mit wäßriger $NaHCO_3$-Lösung nur zu geringen Mengen eines darin löslichen Produktes, das nach der üblichen Aufarbeitung einen braunen, harzigen Rückstand ergab, der zwar auch beim Erhitzen mit 2 n-NaOH keine alkalilöslichen Produkte lieferte, hingegen bei mehrstdg. Kochen mit konz. HCl unter Rückfluß unter Bildung eines alkalilöslichen Substanzgemisches hydrolysiert wurde. Durch Wasserdampfdestillation konnte dieses Gemisch in eine damit flüchtige und eine damit nicht flüchtige Fraktion getrennt werden.

Die wasserdampfflüchtige Substanz wurde aus Wasser umkristallisiert, noch einmal im Vak. sublimiert (0,1 Torr, 140°) und ergab so weiße Kristalle des 3-Chlor-2,6-dimethylphenols (IV b) mit einem Schmp. von 58–60°.

C_8H_9ClO. Ber. C 61,34, H 5,75, Cl 22,68. Gef. C 60,96, H 5,23, Cl 23,30.

Die nicht-wasserdampfflüchtige Substanz wurde aus Benzol umkristallisiert und ergab chlorfreie Kristalle, Schmp. 110°. Eine weitere Untersuchung dieses Produktes wurde wegen seiner äußerst geringen Menge nicht durchgeführt.

$C_8H_{10}O_2$. Ber. C 69,54, H 7,29. Gef. C 68,97, H 7,20.

Die Hauptmenge der Reaktionsprodukte von PCl_5 mit IV ging bei der Hydrolyse mit wäßriger $NaHCO_3$-Lösung sowie auch mit NaOH nicht in Lösung und ergab nach Aufarbeitung ein braunes, zähes Öl, in dem sowohl Chlor als auch Phosphor nachgewiesen werden konnte. Durch mehrstdg. Erhitzen mit NaOH ging es schließlich in Lösung und ergab nach Ausfällen mit HCl das Dimethyl-chlor-phenol IV b.

Synthese der 5-Chlor-2-methyl-phenylphosphorsäure (I a):

Ein Gemisch von 5 g $POCl_3$ und 1 g 5-Chlor-2-methylphenol wurde 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und das Reaktionsprodukt dann unter Eiskühlung mit 2 n-NaOH verseift. Beim Ansäuern der alkal. Lösung mit konz. HCl fiel ein Öl aus, das zum Großteil in $NaHCO_3$-Lösung aufgenommen und aus dieser wieder durch Ansäuern ausgefällt werden konnte. Dieses Öl kristallisierte nach einiger Zeit. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform-Äther zeigten diese Kristalle einen Schmp. von 184—185°.

Der Misch-Schmp. dieser Säure mit der durch die Reaktion von PCl_5 mit I erhaltenen ergab keine Depression.

Die Schmelzpunkte wurden am *Kofler*-Mikroschmelzpunktsapparat bestimmt.

Die Analysen wurden von Herrn Doz. Dr. *G. Kainz* und von Herrn *H. Bieler* im Mikroanalytischen Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Wien durchgeführt.

Darstellung von Alkylferrocenen aus Acylferrocenen durch Reduktion mit Lithiumalanat-Aluminiumchlorid

8. Mitt. über Ferrocenderivate[1]

Von

K. Schlögl, A. Mohar und **M. Peterlik**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 9. Juni 1961)

Alkylferrocene lassen sich in glatter Reaktion aus den entsprechenden Acylferrocenen durch Reduktion mit $LiAlH_4$-$AlCl_3$ gewinnen.

In allen untersuchten Fällen, die vom Ferrocenaldehyd bis zum 1,1′-Dibenzoylferrocen sieben Mono- und fünf Diacylferrocene umfassen (Tab. 1), waren die Ausbeuten an den entsprechenden Alkyl-(Aralkyl)-ferrocenen, die durch ihre R_f-Werte und — soweit ölig — auch durch ihre Brechungsindices (Tab. 1) charakterisiert wurden, praktisch quantitativ.

Wie ferner gezeigt wurde, können unter den gewählten Bedingungen auch Ferrocenyl-carbinole und -äther, soweit sie die Gruppierung Fc—C—O— enthalten, zu Alkyl-(Aralkyl)-ferrocenen reduziert werden.

Alkylferrocene (II) sind durch *Friedel-Crafts*-Alkylierung von Ferrocen[2] oder durch Reduktion von Acylferrocenen (I) zugänglich. Methylferrocen konnte auch durch energische $LiAlH_4$-Reduktion von Ferrocencarbonsäure bzw. ihrem Methylester oder aus dem quartären Salz $Fc \cdot CH_2N(CH_3)_3^+J^-$

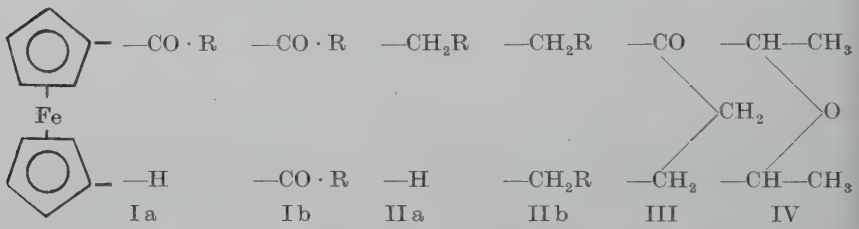
[1] 7. Mitt.: *K. Schlögl, H. Pelousek* und *A. Mohar*, Mh. Chem. **92**, 533 (1961).

[2] Siehe u. a.: *A. N. Nesmayanov* und *N. S. Kochetkova*,
a) Dokl. Akad. Nauk SSSR **114**, 800 (1957); Chem. Abstr. **52**, 3794c (1958).
b) Ibid. **109**, 543 (1956); — Chem. Zbl. **1957**, 7020.
c) Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk **1958**, 242; — Chem. Abstr. **52**, 12852c (1958).

erhalten werden[3]. Die direkte Alkylierung führt erwartungsgemäß zu Gemischen und liefert somit meist nur schlechte Ausbeuten an definierten Produkten[2]. Die *Friedel-Crafts*-Acylierung hingegen zählt zu den präparativ ergiebigsten Reaktionen der Ferrocenchemie[4], und damit stellen Mono- und Diacyl-ferrocene (I a, I b) sehr leicht zugängliche Ausgangsprodukte für die entsprechenden Alkylferrocene (II a, II b) dar.

Die Reduktion der Ketone (I) erfolgte bisher entweder katalytisch[5] oder nach *Clemmensen*[5b, 6], wobei nicht in jedem Fall beide Methoden anwendbar sind[5b]. Die *Clemmensen*-Reduktion führt gelegentlich zu Nebenprodukten und die Ausbeuten sind nicht immer befriedigend. Die Hydrierung liefert wohl reinere Produkte, ist aber oft zeitraubend und erfordert relativ große Katalysatormengen.

Im Zuge der Darstellung von Thienylmethyl-ferrocenen (II, R = α-Thienyl) aus Thenoyl-ferrocenen (I, R = α-Thienyl), über die in anderem Zusammenhang berichtet werden wird, versagten beide Reduktionsmethoden, und nur Reduktion mit Natrium in Äthanol[7] ergab halbwegs befriedigende Ergebnisse.



Ia Ib IIa IIb III IV

Die von *Brown* und *White*[8] bzw. *Nystrom* und *Berger*[9] vorgeschlagene Reduktionsmethode für Aryl-ketone unter Verwendung von $LiAlH_4$—$AlCl_3$ schien aus den unten genannten Gründen zur Reduktion von Acylferrocenen sehr geeignet und ergab im Fall der Thienylverbindungen tatsächlich quantitative Ausbeuten an den gewünschten Reduktionsprodukten II (R = Thie-

---

[3] *A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, L. S. Shilovtseva* und *Z. A. Beinoravichute*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **121**, 117 (1958); Chem. Abstr. **53**, 323g (1959).

[4] Siehe z. B.: *K. Schlögl*, Österr. Chemiker-Ztg. **59**, 93 (1958); *P. L. Pauson* in: *H. Zeiss*: Organometall. Chem. 346, 365, New York **1960**.

[5] Siehe z. B.:
a) *K. Schlögl* und *H. Seiler*, Mh. Chem. **91**, 79 (1960);
b) *M. Vogel, M. Rausch* und *H. Rosenberg*, J. Org. Chem. **22**, 1016 (1957);
c) *M. Rosenblum* und *R. B. Woodward*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5443 (1958);
d) *K. L. Rinehart, jr., K. L. Motz* und *S. Moon*, ibid. **79**, 2749 (1957).

[6] *A. N. Nesmeyanov* und *N. A. Volkenau*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **107**, 262 (1956); Chem. Abstr. **50**, 15519h (1956).

[7] a) *M. Rausch, M. Vogel* und *H. Rosenberg*, J. Org. Chem. **22**, 903 (1957);
b) *K. Schlögl* und *A. Mohar*, Mh. Chem. **92**, 219 (1961).

[8] *B. R. Brown* und *A. M. S. White*, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 3755.

[9] *R. F. Nystrom* und *C. R. A. Berger*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2896 (1958).

nyl). Dieses Verfahren war zwar schon an einem Ferrocenderivat angewendet worden (Diferrocenylketon → Diferrocenylmethan)[10], doch war die glatte Reduktion hier wie in unserem Fall nicht überraschend, da es sich dabei um Ketone handelt, die auf Grund der Ergebnisse der genannten Autoren[8, 9] für die neue Reduktionsmethode besonders prädestiniert erscheinen.

Nach *Brown* und *White* erfolgt nämlich die Bildung des Kohlenwasserstoffes durch Reduktion eines intermediären Carbenium-Kations und verläuft deshalb um so glatter, je stärker elektronenliefernde Reste die CO-Gruppe flankieren. Acetophenon liefert unter den Standardbedingungen nur 25% Äthylbenzol[9] (oder Styrol)[8]; wird aber der Phenylrest in o- oder p-Stellung durch elektronenliefernde Gruppen substituiert (2,4-Dimethyl-[9], 4-Methoxy-acetophenon[8, 9]), dann gibt die Reduktion ebenso wie beim Benzophenon hohe Ausbeuten.

Da der Ferrocenylrest gegenüber dem Phenylrest stärker elektronenliefernd ist und somit die Bildung von Carbeniumionen des Typs Fc—$C^+<$ sehr begünstigt ist[7b, 11], waren die Voraussetzungen für eine Reduzierbarkeit von Acylferrocenen mit $LiAlH_4$—$AlCl_3$ gegeben.

Tatsächlich gelang in allen untersuchten Fällen von Mono- und Diacylferrocenen (I) sowie beim überbrückten Keton (III) eine quantitative Reduktion zu den entsprechenden Alkyl-(Aralkyl-)ferrocenen (II) (Tab. 1). Die Diketone (Ib) erfordern zwar etwas energischere Bedingungen, doch ist der Unterschied gegenüber den Monoacylderivaten (Ia) nur graduell, aber nicht prinzipiell. In vier untersuchten Fällen [$Fc \cdot CH_2OH$, $Fc \cdot CHOH \cdot CH_3$, $Fc \cdot CHOH \cdot C_6H_5$ und $Fc(CHOH \cdot C_6H_5)_2$] erhielten wir auch aus den Carbinolen die entsprechenden „Kohlenwasserstoffe" Methyl-, Äthyl-, Benzyl- und Dibenzyl-ferrocen. Die katalytische Hydrogenolyse von Ferrocenyl-carbinolen hingegen verläuft, wie schon früher festgestellt wurde[7b], nur bei *tertiären* Carbinolen glatt. Ferner sind auch Äther, sofern sie die Gruppierung Fc—C—O— enthalten, mit $LiAlH_4$—$AlCl_3$ glatt reduzierbar. So lieferte der cyclische Äther IV[7b] 1,1'-Diäthylferrocen, während Diferrocenyldimethyläther ($Fc \cdot CH_2OCH_2 \cdot Fc$) Methylferrocen ergab.

Nach *Nesmeyanov*[12] soll $LiAlH_4$-Reduktion von Dibenzoylferrocen Dibenzylferrocen ergeben. Es gelang uns jedoch nicht, diesen Befund zu bestätigen, sondern wir erhielten nur das erwartete Glykol $Fc(CHOH \cdot C_6H_5)_2$. Nach dem Zitat in den Chem. Abstr.[12] wurde aber das $LiAlH_4$ aus LiH dar-

[10] *K. L. Rinehart, jr., A. F. Ellis, C. J. Michejda* und *P. A. Kittle*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4112 (1960).

[11] *N. Weliky* und *E. S. Gould*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2742 (1957); *J. H. Richards* und *E. A. Hill*, ibid. **81**, 3484 (1959); *D. S. Trifan* und *R. Bacskai*, Tetrahedron Letters **1960**/1, 1.

[12] *A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova* und *Z. A. Beinoravichute*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **112**, 439 (1957); Chem. Abstr. **51**, 13855f (1957).

gestellt. Wenn hierzu, wie üblich, $AlCl_3$ verwendet wurde und damit das $LiAlH_4$ mit $AlCl_3$ verunreinigt war, dann wäre eine Erklärung für die Ergebnisse des russischen Autors (siehe auch die oben erwähnte Darstellung von Methylferrocen aus $Fc \cdot COOCH_3$[3]) gefunden.

Bemerkenswert ist noch die Reduktion von Ferrocenaldehyd zum Methylferrocen (Tab. 1), da beim Benzaldehyd die Reduktion auf der Stufe des Benzylalkohols stehenbleibt[8]. Erst substituierte Benzaldehyde, wie 4-Methoxy- und 4-Dimethylamino-benzaldehyd, liefern die entsprechenden Toluole[8].

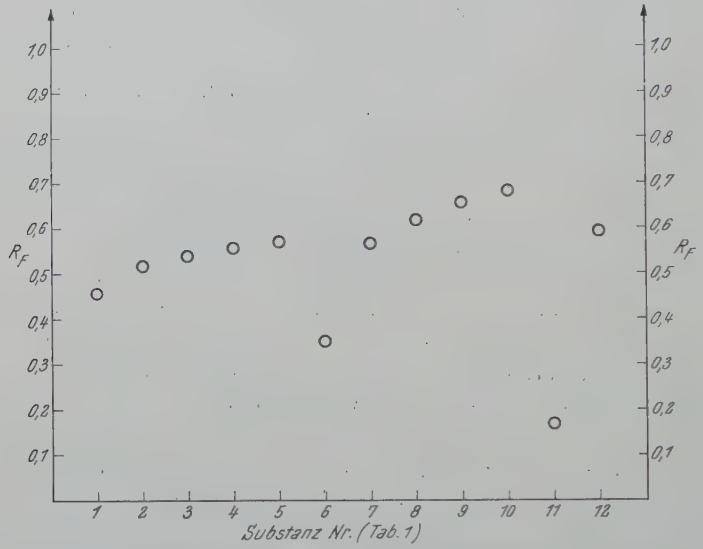


Abb. 1. R_f-Werte von Alkyl-(Aralkyl)-ferrocenen. Adsorbens: Kieselgel-G; Laufmittel: n-Hexan; Laufstrecke ca. 8 cm; Laufzeit: ca. 20 Min.

Es steht somit jetzt eine Reduktionsmethode zur Verfügung, die Alkyl- und Aralkyl-ferrocene zu sehr leicht zugänglichen Verbindungen macht. Die Vorteile liegen vor allem darin, daß auch bei größeren Ansätzen in kurzer Zeit (manchmal in nur wenigen Minuten) sehr reine Produkte in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten werden. Zusammen mit der *Friedel-Crafts*-Synthese von Acylferrocenen[4] und der Oxydation von Alkyl- (und Hydroxyalkyl)- zu Acyl-ferrocenen mit MnO_2[10] scheint nun dieses Teilgebiet der Ferrocenchemie voll erschlossen zu sein.

Die genannten Ergebnisse stellen ferner einen weiteren sehr schlüssigen experimentellen Beweis für die elektronenliefernde Natur des Ferrocenrestes dar.

Mittels Dünnschichtchromatographie[1] lassen sich die rascher wandernden Alkylferrocene von den Acylferrocenen glatt trennen und damit gut nachweisen. Es ist somit leicht möglich, *den* Zeitpunkt zu ermitteln, an dem die Reduktion beendet ist. Abb. 1 zeigt in graphischer Darstellung

die R_f-Werte der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Alkylferrocene. Als Lösungsmittel wurde n-Hexan, als Adsorbens Kieselgel G („Merck") verwendet. Mit dem genannten Lösungsmittel erzielt man scharfe Flecken ohne Schwanzbildung[1].

In der Tab. 1 sind auch die Brechungsindices der öligen Alkylferrocene enthalten. Diese Zusammenstellung soll zeigen, daß die n_D-Werte erwartungsgemäß mit zunehmender Zahl der C-Atome der Alkylsubstituenten, d. h. also mit steigendem „Kohlenwasserstoffcharakter", regelmäßig abnehmen und daß man damit aus dem Brechungsindex eines unbekannten n-Alkylferrocens die Größe der Alkylreste gut abschätzen kann.

Tabelle 1. Acylferrocene und ihre Reduktionsprodukte

Acylferrocene			Alkylferrocene					
Formel	R	dargestellt nach	Nr.	Formel	R	n_D^{20}	Schmp. °C	Literatur
I a	H	13	1	II a	H	—	35	3
I a	CH_3	14	2	II a	CH_3	1,6007	—	5 c, 6, 14
I a	C_2H_5	7 b	3	II a	C_2H_5	1,5900	—	7 b
I a	n-C_3H_7	—	4	II a	n-C_3H_7	1,5795	—	2 b
I a	n-C_4H_9	15	5	II a	n-C_4H_9	1,5711	—	15
I a	C_6H_5	7 a	6	II a	C_6H_5	—	74—75	7 a
I b	CH_3	5 c	7	II b	CH_3	1,5807	—	5 b, 6
I b	C_2H_5	6	8	II b	C_2H_5	1,5603	—	6
I b	n-C_3H_7	6	9	II b	n-C_3H_7	1,5530	—	6
I b	n-C_4H_9	15	10	II b	n-C_4H_9	1,5428	—	15
I b	C_6H_5	7 a	11	II b	C_6H_5	—	103—105	7 a
III	—	16	12	Trimethylenferrocen			105—106	5 a

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit haben wir der Regierung der Vereinigten Staaten von Nordamerika bestens zu danken.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt.

Die *Mono- und Diacyl-ferrocene (I)* wurden in üblicher Weise nach *Friedel-Crafts* aus Ferrocen, den entsprechenden Säurechloriden und $AlCl_3$ in Methylenchlorid dargestellt. Bei den Monoketonen (Ia) wurde der Komplex $RCOCl/AlCl_3$ zum Ferrocen zugegeben (Molverhältnis 1:1); die Diketone

[13] *K. Schlögl*, Mh. Chem. **88**, 601 (1957); *G. D. Broadhead, J. M. Osgerby* und *P. L. Pauson*, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 650.

[14] *F. S. Arimoto* und *A. C. Haven, jr.*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6295 (1955).

[15] Unveröffentlichte Versuche von *H. Pelousek*.

[16] *K. L. Rinehart, jr.* und *R. J. Curby, jr.*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3290 (1957).

(Ib) stellten wir analog der Vorschrift von *Rosenblum* und *Woodward* (Diacetylferrocen[5c]) dar. Die Ausbeuten lagen z. T. erheblich über den Literaturangaben (z. B. Ib, R = C_2H_5, Lit.-Ausb.[6]: 40% d. Th., eigene Ausb.: 70%).

Das bisher nicht beschriebene Mono-butyroyl-ferrocen (Ia, R = n-C_3H_7) erhielten wir aus Ferrocen und Buttersäurechlorid in 90% Ausb. Schmp.: 30—32° C.

$C_{14}H_{16}FeO$. Ber. C 65,66, H 6,30. Gef. C 65,43, H 6,51.

Reduktion der Monoacylferrocene (Ia → IIa)

Eine Suspension von 0,38 g (0,01 Mol) $LiAlH_4$ in 20 ml absol. Äther wurde unter Kühlung portionenweise mit 1,33 g (0,01 Mol) gepulvertem $AlCl_3$ versetzt. Zu dieser Mischung tropfte man unter Rühren bei Zimmertemp. die Lösung des Acylferrocens (0,01 Mol) in 20—30 ml absol. Äther, wobei lebhafte Reaktion zu bemerken war. Nach 5—10 Min. Rühren wurde mit Eiswasser zersetzt, die Ätherschicht abgetrennt, die wäßr. Schicht noch einmal ausgeäthert und schließlich wurden die vereinigten Ätherlösungen mit $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Zur Reinigung wurden die Alkylferrocene Nr. 1 bis 5 (Tab. 1) im Kugelrohr im Wasserstrahlvak. destilliert, 6 und 12 wurden durch Kristallisation aus Äthanol bzw. Methanol-Wasser gereinigt. Die Siede- bzw. Schmelzpunkte stimmten mit den Literaturangaben durchwegs überein.

Die Reduktion der Diketone (Ib) und des Ferrocenaldehyds erfolgte ähnlich wie bei den Monoketonen beschrieben. Es wurde hier eine Mischung von Keton und $AlCl_3$ (in äquimolarem Verhältnis) in absol. Tetrahydrofuran zum Komplex aus $LiAlH_4$ und $AlCl_3$ (je zwei Mol pro Mol Diketon, je 1 Mol beim Aldehyd) zugetropft. Reaktionszeit 10—20 Min. Aufarbeitung wie bei den Monoalkylferrocenen beschrieben. Die Reinigung erfolgte durch Destillation im Kugelrohr bei 0,4 mm (Nr. 7 bis 10) bzw. durch Kristallisation (Nr. 11).

Die Reduktion der *Carbinole* und *Äther* erfolgte ganz analog. (Carbinole wie für die Monoketone, Äther wie bei den Diketonen beschrieben.)

Synthesen von Heterocyclen, 33. Mitt.:

Über Polypyrono-Verbindungen und ihre konstitutionellen Beziehungen zur „roten Kohle"[1]

Von

E. Ziegler, H. Junek und **H. Biemann**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 29. Juni 1961)

Von Stoffen, wie Phenol, Cyclohexanon, α-Aminopyridin oder Tetrahydrochinolin ausgehend, lassen sich mit Hilfe der Malonester-Methode (Verfahren A) bzw. durch Polyaddition von Kohlensuboxyd (Verfahren B) Polypyrono-Verbindungen aufbauen. Es wird vermutet, daß der aus C_3O_2 in Xylol gewonnenen „roten Kohle" ebenfalls Polypyrono-Struktur zukommt. Ein Reaktionsschema wird zur Diskussion gestellt.

4-Hydroxy-cumarin I kann formal als cyclisches Additionsprodukt von C_3O_2 an Phenol angesehen werden. Im Pyronocumarin III, das über die entsprechende Benzylverbindung II[2] (Verfahren A) herstellbar ist, liegen 2 Moleküle C_3O_2 an Phenol gebunden vor. Zum gleichen Ergebnis führt die direkte Addition von C_3O_2 an 4-Hydroxy-cumarin I (Verfahren B), wobei neben höhermolekularen Produkten die Pyronoverbindung III in relativ guter Ausbeute (50% d. Th.) erhalten wird.

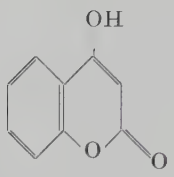
Ein eventuell zu erwartender Malonester bildet sich hier, wie dies z. B. beim Phenol prinzipiell der Fall ist, nicht, da das im 4-Hydroxy-cumarin in 3-Stellung befindliche H-Atom außerordentlich aktiviert und dadurch die rasche Cyclisierung zu III bedingt ist.

Der oben skizzierte Zweistufenprozeß (I bis III) ist wiederholt anwendbar und führt im Falle des 4-Hydroxy-cumarins zu den Polypyrono-Cumarinen IV und V. Der Verbindung V liegt ebenfalls das Phenol zugrunde, dem auf diesem Wege 4 Moleküle C_3O_2 indirekt angelagert worden sind.

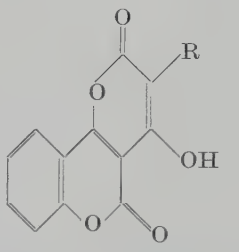
---

[1] Auszug aus einem am 28. 4. 1960 anläßlich der Hauptversammlung der GDCh in Stuttgart gehaltenen Vortrage.

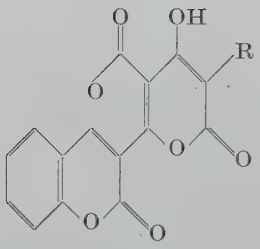
[2] *E. Nölken* und *E. Ziegler*, Mh. Chem. **91**, 1162 (1960).



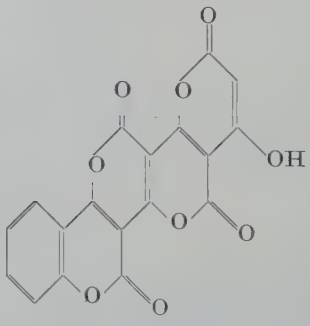
I



II: R = $CH_2C_6H_5$
III: R = H

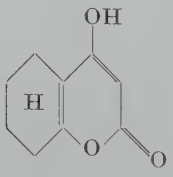


IV: R = $CH_2C_6H_5$

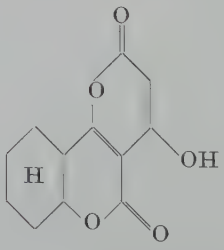


V

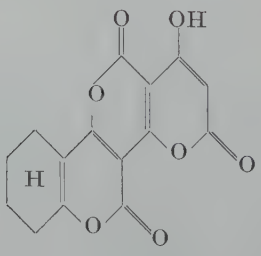
Als Ausgangsmaterial für die Synthese der Verbindungen VII und VIII dient Cyclohexanon.



VI



VII

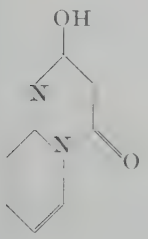


VIII

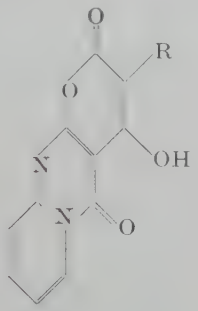
Das Pyrono-tetrahydrocumarin VII kann direkt durch doppelte Addition von C_3O_2 an Cyclohexanon erhalten werden, wie später einmal eingehender berichtet werden soll, während VIII durch Umsetzung von VI[3] mit Malonsäure-bis-(2,4-dichlor-phenolester) zugänglich ist.

Ähnlich liegen die Dinge beim 4-Hydroxy-1-seleno-cumarin, wie aus der 17. Mitt. dieser Reihe[4] zu sehen ist.

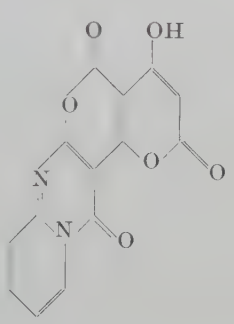
Mit Hilfe des Verfahrens A sind ferner Polypyrono-Verbindungen des α-Amino-pyridins (IX bis XI) synthetisierbar.



IX



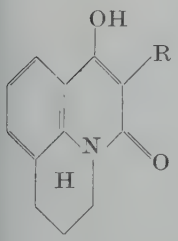
X: R = $CH_2C_6H_5$



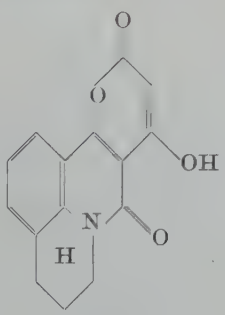
XI

Während *A. E. Tschitschibabin*[5] das Malonyl-amino-pyridin IX aus der Grundsubstanz durch mehrstündiges Erhitzen mit Malonsäurediäthylester erhalten hat, kann es, wie wir feststellen konnten, viel rascher durch Kondensation des α-Amino-pyridins mit Malonsäure-bis-(2,4-dichlorphenolester) dargestellt werden.

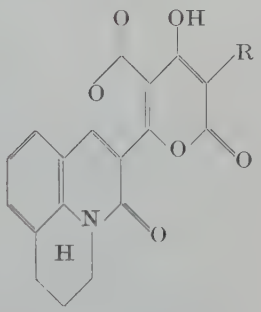
Schließlich seien noch die Polypyrono-Verbindungen des Tetra-hydrochinolins (XII bis XV) erwähnt, die ebenfalls durch Anwendung des Ver-



XII: R = $CH_2C_6H_5$
XIII: R = H



XIV



XV: R = $CH_2C_6H_5$

[3] *E. Ziegler, H. Junek* und *E. Nölken*, Mh. Chem. **89**, 678 (1958).
[4] *E. Ziegler* und *E. Nölken*, Mh. Chem. **89**, 737 (1958).
[5] *A. E. Tschitschibabin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1168 (1924).

fahrens A zugänglich sind. Die Verbindung XIII haben schon *W. Kayser* und *A. Reissert*[6] beschrieben.

Dieses an den erwähnten Beispielen erkannte Bauprinzip zeigt, daß bei schrittweiser Vergrößerung eines Moleküls formal Kohlensuboxyd addiert und gleichzeitig eine zunehmende Vertiefung der Farbe von Gelb nach Orange beobachtet wird.

Es ist ferner bekannt, daß C_3O_2 für sich zu höhermolekularen Produkten reagiert, die nach *A. Klemenc* und *G. Wagner*[7, 8] als „roter Kohlenstoff", nach *L. Schmidt*, *H. P. Boehm* und *U. Hofmann*[9, 10] wohl besser als „rote Kohle" bezeichnet werden. Nach den letztgenannten Forschern liegen auf Grund von Röntgen- und IR-Untersuchungen in der „roten Kohle" neben C=C-Bindungen bzw. aromatisch gebundenen C-Atomen Keto- und Hydroxyl-Gruppen vor. Die „rote Kohle" enthält demnach mehrkernige, aromatische Systeme, die am Rande Hydroxyl- sowie Carboxyl-Gruppen und daneben vielleicht noch ketenartige Gruppen tragen.

Diese Charakteristik trifft auch auf die von uns synthetisch erhaltenen Verbindungen weitgehend zu, so daß die Vermutung besteht, hier „synthetische rote Kohlen" vorliegen zu haben. Diese Vermutung wird durch das Verhalten der „roten Kohle" und der Syntheseprodukte gegenüber wäßrigen Alkalien, in welchen sie sich lösen, noch bestärkt. Während nach den Versuchen von *A. Klemenc*[7, 8] die sogenannte Polymerisation des C_3O_2 unkontrollierbar verläuft, ist im Falle der Malonesterreaktion die Möglichkeit einer schrittweisen und lenkbaren Addition des summarischen Teilchens C_3O_2 an das jeweilige „Substrat" gegeben.

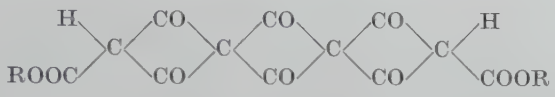
Nach *A. Klemenc* tritt Polymerisation des C_3O_2 beim Erhitzen (200 bis 270°) ein oder durch monatelanges Stehen von in Aromaten gelöstem C_3O_2. *E. Ott* und *K. Schmidt*[11] haben aber gezeigt, daß sorgfältig gereinigtes C_3O_2 sehr lange haltbar ist, was wir nur bestätigen können. Wir teilen auch ihre Ansicht, daß Malonsäure, die sich durch Spuren von Feuchtigkeit bildet, erst die Reaktion zur „roten Kohle" auslöst.

O. Diels und Mitarbeiter[12] haben die Einwirkung von C_3O_2 auf Malonsäure untersucht und dabei braungelb gefärbte Produkte erhalten, die beim Umsatz mit Alkoholen z. T. kristallisierbare Verbindungen ergaben. Diesen definierten Verbindungen schreiben sie eine Spirocyclobutan-Struktur XVI bis XVIII zu, welche nicht besonders glücklich gewählt erscheint.

Die Deutung des Bildungsmechanismus für die von *O. Diels* vermuteten Strukturen ist sehr kompliziert, es sei daher auf das Original verwiesen. Er-

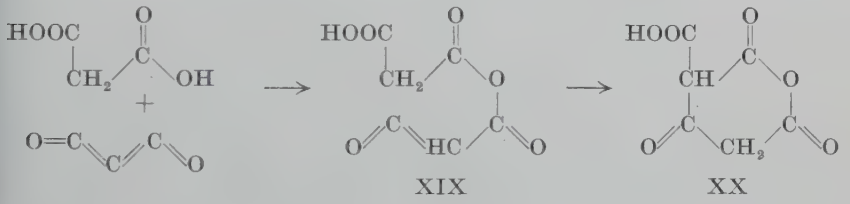
[6] *W. Kayser* und *A. Reissert*, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 1193 (1892).
[7] Z. anorg. allg. Chem. **239**, 1 (1938).
[8] Angew. Chem. **51**, 395 (1938).
[9] Z. anorg. allg. Chem. **282**, 241 (1955).
[10] Z. anorg. allg. Chem. **296**, 246 (1958).
[11] *E. Ott* und *K. Schmidt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2126 (1922).
[12] *O. Diels*, *R. Beckmann* und *G. Tönnies*, Ann. Chem. **439**, 76.

wähnenswert ist, daß *Diels* neben den bereits genannten Verbindungen noch die Entstehung von CO_2, Malonestern und Acetondicarbonsäure-estern nachweist.

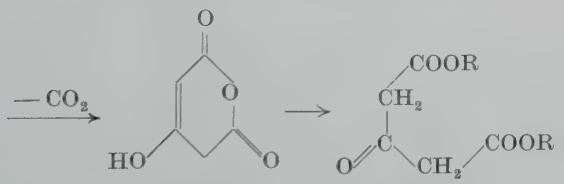


XVI: R = CH_3, XVII: R = C_2H_5, XVIII: R = C_3H_7

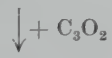
Leider ist es uns trotz vieler Bemühungen bisher nicht gelungen, die von *O. Diels* und Mitarbeitern[12] mitgeteilten Experimente zu reproduzieren. Für die von *Diels* aufgefundenen Produkte möchten wir noch folgenden Reaktionsablauf, der auch unseren eingangs erwähnten Untersuchungen zugrunde liegt, zur Diskussion stellen.

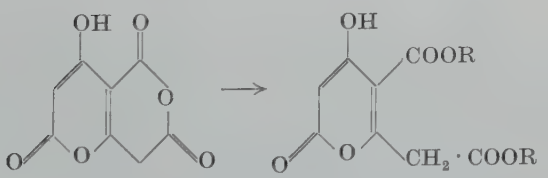


XIX XX



XXI XXII





XXIII

XXIV: R = CH_3
XXV: R = C_2H_5
XXVI: R = C_3H_7

Danach würde primär aus Malonsäure und C_3O_2 das gemischte Anhydrid XIX entstehen, was auch *Diels* im Rahmen seiner Arbeit als möglich annimmt. Durch eine cyclisierende Addition des aktivierten Methylens an die Ketenester-Struktur könnte die Bildung von XX erfolgen, welches als β-Ketosäure

leicht decarboxyliert (CO_2-Bildung!) und schließlich zu XXI enolisiert. Die Alkoholyse des cyclischen Anhydrids XXI würde auch die Entstehung der von *Diels* isolierten Acetondicarbonsäureester plausibel erklären. Auf Grund der bisherigen Beobachtungen könnte XXI ohne weiteres C_3O_2 addieren und das gebildete Produkt XXIII mit Alkoholen zu den Verbindungen XXIV bis XXVI reagieren. Die letzten Verbindungen entsprächen den von *Diels* hergestellten Estern XVI bis XVIII, allerdings von anderer prozentueller Elementarzusammensetzung.

Die von *O. Diels* und Mitarbeitern veröffentlichten Analysendaten[12] stimmen interessanterweise mit den von uns vorgeschlagenen Strukturen weitaus besser überein, was besonders bei den Wasserstoffwerten zu beobachten ist.

XVI	$C_{14}H_8O_{10}$	Ber. C 50,00, H 2,38.
XXIV	$C_{10}H_{10}O_7$	Ber. C 49,58, H 4,13.
		Gef. C 49,10, H 3,73.
XVII	$C_{16}H_{12}O_{10}$	Ber. C 52,74, H 3,29.
XXV	$C_{12}H_{14}O_7$	Ber. C 53,32, H 5,23.
		Gef. C 53,14, H 4,59.
XVIII	$C_{18}H_{16}O_{10}$	Ber. C 55,10, H 4,08.
XXVI	$C_{14}H_{18}O_7$	Ber. C 56,36, H 6,05.
		Gef. C 55,72, H 5,53.

Unserer Meinung nach hat das Anfangsglied der „roten Kohle" (XXI bzw. XXIII) Hydroxy-pyrono-Struktur, womit eine Polyaddition von C_3O_2 und die Möglichkeit zur Ausbildung von Polypyrono-Strukturen gewährleistet ist. Für eine Verbindung, formal aufgebaut aus $C_8H_4O_6$ (XXIII) + 5 C_3O_2, errechnen sich für die Elementarzusammensetzung Werte, die durchaus vergleichbar sind mit solchen, wie sie *L. Schmidt*, *H. P. Boehm* und *U. Hofmann*[10] bei Analysen ihrer amorphen Präparate[10] (Polymerisat aus Xylollösung gewonnen; Versuch 5) erhalten konnten.

$C_{23}H_4O_{16}$. Ber. C 51,49, H 0,75. Gef. C 52,59, H 1,05.

Vergleichende IR- und UV-spektroskopische Untersuchungen[13], die mit Verbindungen vom Typ IV, XV und aus C_3O_2 + Malonsäure gewonnener „roter Kohle" angestellt worden sind, brachten keinen absolut sicheren Beweis für das Vorhandensein eines gemeinsamen Bauelementes, obgleich im IR in allen Fällen charakteristische Banden bei 5,80 bis 5,89 μ für die C=O-Valenzschwingung der ungesättigten δ-Lactongruppe aufscheinen.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der J. R. Geigy AG., Basel, durchgeführt, für die wir bestens danken.

---

[13] Den Herren Dr. *R. W. Schmid* und *K. O. Alt* (J. R. Geigy AG., Basel) danken wir für die Aufnahme und Interpretation der Spektren.

Experimenteller Teil

1. 4'-Hydroxy-(1,2-pyrono-5,6':3,4-cumarin)[2] (III):

0,5 g 4-Hydroxy-cumarin I werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst, Kohlensuboxyd zugefügt und das Gemisch 5 Stdn. bei 50—60° und dann noch 4 Stdn. bei 90° im Autoklaven erhitzt. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich 0,35 g III ab. Aus Eisessig oder Äthanol Kristalle vom Schmp. 248°.

$C_{12}H_6O_5$. Ber. C 62,61, H 2,62. Gef. C 62,41, H 2,69.

2. Benzyl-dipyrono-cumarin (IV):

2,3 g 4'-Hydroxy-(1,2-pyrono-5',6':3,4-cumarin) III und 4,8 g Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenolester) werden 30 Min. auf 270° erhitzt. Die kristallin erstarrende Schmelze wird mit Benzol angerieben und das Rohprodukt aus Dioxan, Eisessig, Tetralin oder Nitrobenzol gereinigt. Orangefarbene Spieße bzw. Nadeln vom Schmp. 269—270°. Ausb. 2,6 g (67% d. Th.).

$C_{22}H_{12}O_7$. Ber. C 68,04, H 3,11. Gef. C 68,29, H 3,08.

3. Tripyrono-cumarin (V):

0,8 g Pyrono-cumarin (III) werden mit 1 g Malonsäure-bis-(2,4-dichlorphenolester) und 0,5 g 2,4-Dichlorphenol, das als Lösungsmittel dient, 30 Min. auf 270° erhitzt. Das schon in der Hitze kristallisierende Produkt wird nach dem Erkalten mit Eisessig ausgekocht. Ausb. 0,5 g; aus Nitrobenzol braune Kristalle vom Schmp. über 330° (u. Zers.).

$C_{18}H_6O_9$. Ber. C 59,03, H 1,65. Gef. C 58,87, H 2,01.

4. Dipyrono-tetrahydrocumarin (VIII):

Ein Gemisch von 0,83 g 4-Hydroxy-tetrahydrocumarin und 4 g Malonsäure-bis-(2,4-dichlorphenolester) wird 20 Min. auf 250° im offenen Gefäß erhitzt. Nach Anreiben der Schmelze mit Benzol verbleiben 0,55 g an VIII (40% d. Th.). Aus Chlorbenzol, Eisessig oder Trichloräthylen Spieße vom Schmp. 225—227°.

$C_{15}H_{10}O_7$. Ber. C 59,61, H 3,33. Gef. C 59,26, H 3,43.

5. Malonyl-α-aminopyridin[5] (IX):

Man erhitzt 0,45 g α-Aminopyridin und 3,9 g Malonsäure-bis-(2,4-dichlorphenolester) etwa 2 Min. auf 200° und reibt das Rohprodukt mit Benzol an. Ausb. 0,8 g (100% d. Th.). Aus Wasser Plättchen vom Schmp. 296—298°.

$C_8H_6N_2O_2$. Ber. C 59,26, H 3,73, N 17,28. Gef. C 59,25, H 3,83, N 17,41.

6. Benzyl-pyrono-malonylaminopyridin (X):

0,8 g Malonyl-α-aminopyridin IX und 2,4 g Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenolester) werden 5 Min. auf 250° erhitzt und die kristallin erstarrte Masse mit Benzol angerieben. Ausb. 1,4 g (79% d. Th.). Aus Nitrobenzol bzw. Tetralin orangegelbe Platten bis Spieße vom Schmp. 254—256°.

$C_{18}H_{12}N_2O_4$. Ber. C 67,50, H 3,77, N 8,74. Gef. C 67,76, H 3,69, N 8,85.

7. Dipyrono-malonylaminopyridin (XI):

a) Ein Gemisch von 0,45 g α-Aminopyridin und 3,9 g Malonsäure-bis-(2,4-dichlorphenolester) wird 5 Min. auf 240° erhitzt und die Schmelze, wie üblich, aufgearbeitet. Ausb. 0,7 g (95% d. Th.).

b) 0,45 g Malonyl-aminopyridin IX werden mit 1,95 g des entsprechenden Esters durch 2 Min. auf 230° erhitzt. Aus Nitrobenzol kleine, orangegefärbte Plättchen vom Schmp. 260° u. Zers. Ausb. 0,55 g (100% d. Th.).

$C_{14}H_6N_2O_6$. Ber. C 56,38, H 2,03, N 9,40. Gef. C 56,21, H 2,45, N 9,87.

8. α-Oxo-β-benzyl-γ-hydroxy-julolin (XII):

0,67 g Tetrahydrochinolin und 2,4 g Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenolester) werden 1 Stde. auf 260° erhitzt. Nach Abdestillieren des 2,4-Dichlorphenols reibt man mit Benzol an. Ausb. 1,4 g (95% d. Th.). Aus Nitrobenzol, Chlorbenzol, Amylacetat oder Dioxan Platten vom Schmp. 218°.

$C_{19}H_{17}NO_2$. Ber. C 78,32, H 5,88. Gef. C 78,56, H 6,11.

9. α-Oxo-γ-hydroxy-julolin[6] *(XIII):*

0,7 g des Benzylderivates XII mischt man mit 1,35 g $AlCl_3$ und erhitzt 3 Min. auf 150°. Nach dem Zersetzen und Umfällen aus NaOH-HCl verbleiben 0,4 g (80% d. Th.). Aus Nitrobenzol oder Eisessig Balken vom Schmp. 303 bis 304°.

$C_{12}H_{11}NO_2$. Ber. C 71,62, H 5,51. Gef. C 71,84, H 5,64.

10. Pyrono-julolin (XIV):

a) Das nach der Vorschrift von *W. Kayser* und *A. Reissert*[6] hergestellte Hydroxy-julolin XIII enthält als Nebenprodukt das Pyrono-julolin XIV. Durch Kochen des Rohproduktes mit Tetrachloräthan geht XIV in Lösung und kann aus dieser mit Petroläther gefällt werden.

b) 1,33 g Tetrahydrochinolin werden mit 7,84 g Malonsäure-bis-(2,4-dichlorphenolester) 30 Min. lang auf 250° erhitzt. Nach Anreiben mit Benzol-Petroläther (1:1) beginnt die Kristallisation. Ausb. 1,5 g (55% d. Th.). Aus Cyclohexanolacetat oder Dioxan gelbliche Balken vom Schmp. 270—271°.

$C_{15}H_{11}NO_4$. Ber. C 66,91, H 4,11, N 5,20.
Gef. C 66,81, 66,71, H 4,22, 4,15, N 5,53, 5,31.

11. Benzyl-dipyrono-julolin (XV):

Eine Mischung von 0,67 g Pyrono-julolin XIV und 2,4 g Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenolester) wird 25 Min. auf 260° erhitzt und das Rohprodukt kurz mit heißem Chlorbenzol behandelt. Ausb. 0,7 g (66% d. Th.). Aus Nitrobenzol lange, gelbe Balken vom Schmp. 319—320° (u. Zers.).

$C_{25}H_{17}NO_6$. Ber. C 70,25, H 4,00, N 3,27.
Gef. C 70,43, 70,28, H 4,24, 4,00, N 3,53.

Untersuchungen zur Synthese von 6-Chlor-7-sulfamyl-3,4-dihydro-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyd

Von

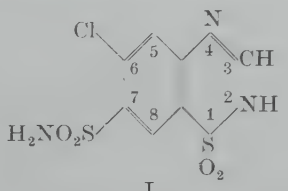
O. Hromatka und **G. Hofinger**

Aus der Abteilung für Technische Chemie am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 29. Juni 1961)

Bei der Untersuchung der erwünschten Hydrierung von 6-Chlor-7-sulfamyl-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyd zur zugehörigen 3,4-Dihydroverbindung wurde festgestellt, daß zumeist Halogen durch Wasserstoff ersetzt wird. Mit Amalgamen der Alkalimetalle wurde 7-Sulfamyl-3,4-dihydro-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyd erhalten, während sonst die Hydrierung im Heterocyclus nicht eintrat oder Ringöffnung erfolgte.

Mit der Erkenntnis der hervorragenden diuretischen Wirksamkeit des 6-Chlor-7-sulfamyl-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyds (I)[1], einer Verbindung,



I

die unter der Bezeichnung „Chlorothiazid" klinische Anwendung gefunden hat, war ein starker Anstoß für weitere Untersuchungen in dieser vorher nur verhältnismäßig wenig beachteten Verbindungsklasse gegeben. In der Folge wurde erkannt, daß die 3,4-Dihydroverbindung bei verringerter Toxizität eine 10- bis 20fache diuretische und natriuretische Wirksamkeit besitzt als das Chlorothiazid[2]. Als Weg zur Synthese der 3,4-Dihydro-

[1] *F. C. Novello* und *J. M. Sprague*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2028 (1957).

[2] *G. de Stevens, L. H. Werner, A. Halamandaris* und *S. Ricca, jr.*, Exper. [Basel] **14**, 463 (1958).

verbindung steht vor allem die Kondensation von 5-Chlor-2,4-disulfamylanilin mit Formaldehyd zur Verfügung[2, 3].

Es war natürlich von besonderem Interesse, auch eine Überführung von Chlorothiazid selbst in das 6-Chlor-7-sulfamyl-3,4-dihydro-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyd zu erreichen.

Bei dem Versuch von *Freeman* und *Wagner*, 1,2,4-Benzthiodiazin-1-dioxyde mit Natrium und Alkohol zu reduzieren, öffnete sich der heterocyclische Ring unter Bildung der entsprechenden o-Aminobenzolsulfonamide. Die katalytische Hydrierung mit Palladium-Tierkohle in Äthanol zeigte bei 2-o-Tolyl-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyd keine Wirkung, in Essigsäure bildeten sich nur 10% der 3,4-Dihydro-Verbindung, während das Hauptprodukt 2-Formamino-benzolsulfon-o-toluidid war, das auch beim Behandeln mit Essigsäure allein entsteht. Da das auf anderem Wege hergestellte 2-o-Tolyl-3,4-dihydro-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyd mit Natrium und Alkohol nur teilweise, mit Palladium-Tierkohle und Wasserstoff in Essigsäure überhaupt keine Ringöffnung zeigte, nahmen die Autoren an, daß in Essigsäure die nicht hydrierten Derivate des Benzthiodiazindioxyds hydrolytisch gespalten werden. Diese Ringöffnungen zeigen die geringe Stabilität der Benzthiodiazindioxyde, während andererseits *Tozer* und *Smiles*[4] 2-Methyl-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyd als gegen hydrolysierende Reagenzien beständige Verbindung geschildert haben.

In einem Schweizer Patent[5] wird die Reduktion des Chlorothiazids zur 3,4-Dihydroverbindung behandelt. Nach den Beispielen dieses Patentes kann die Reduktion entweder mittels eines Alkalimetall-borhydrids[2] oder elektrolytisch bewerkstelligt werden. Eine darüber hinausgehende Auslegung des Hauptanspruches schien bereits in Hinblick auf die schon von *Freeman* und *Wagner*[3] ausgeführten negativen Hydrierungsversuche nicht möglich. Vor allem ist die katalytische Hydrierung des Chlorothiazids zur Dihydroverbindung im Patent nicht erwähnt oder durch Beispiele belegt. Wir fanden über diese Frage nur eine einzige Literaturangabe bei *Novello* und Mitarbeitern[6], die die Hydrierung unter der katalytischen Wirkung von Ruthenium-Kohle erreichten.

Bei dieser Sachlage hielten wir es für angezeigt, einen experimentellen Beitrag zur Frage der Hydrierung des 6-Chlor-7-sulfamyl-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyds zu liefern.

Zuerst untersuchten wir die katalytische Hydrierung mit verschiedenen Katalysatoren. Es war jedoch auch unter weitgehender Verände-

[3] *J. H. Freeman* und *E. C. Wagner*, J. Org. Chem. **16**, 815 (1951).

[4] *B. T. Tozer* und *S. Smiles*, J. Chem. Soc. [London] **1938**, 2052.

[5] *CIBA*-Aktiengesellschaft (Erf. *G. de Stevens* und *L. H. Werner*) Schw. Pat. Nr. 337 205 vom 31. 3. 1959.

[6] *F. C. Novello, S. C. Bell, E. L. A. Abrams, C. Ziegler* und *J. M. Sprague*, J. Org. Chem. **25**, 970 (1960).

rung der Reaktionsbedingungen nicht möglich, die gewünschte Anlagerung von Wasserstoff zu erreichen. Vielmehr wurde bei sämtlichen Hydrierungen das Cl-Atom in Stellung 6 hydrierend abgespalten. Diese Reaktion kann mit Beobachtungen von *Novello* und Mitarbeitern[7] über die hydrierende Dehalogenierung von 5-Chlor- und 6-Chlor-2,4-disulfamyl-anilin, 4-Brom-2,6-disulfamyl-anilin und 4-Chlor-2,5-disulfamyl-anilin in Einklang gebracht werden, ebenso mit der Enthalogenierung von 5-Chlor-6-sulfamyl-3,4-dihydro-1,2,4-benzothiodiazin-1-dioxyd[6].

In eigenen Versuchen bildete sich mit Palladium-tierkohle und 90—100 Atm. Wasserstoffdruck sowie einem Temperaturbereich von 20 bis 135° 7-Sulfamyl-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyd. Als Lösungsmittel wurden Dimethylformamid und Wasser verwendet. Zum gleichen Ergebnis führte die katalytische Hydrierung mit *Raney*-Nickel bei Normaldruck und Zimmertemperatur. Bei dieser Hydrierung wurde Chlorothiazid in äquimolarer wäßriger Natronlauge gelöst. Die katalytische Hydrierung mit *Raney*-Nickel bei höheren Drucken erwies sich als zu aktiv. Auch hier wurde das Chloratom reduktiv abgespalten, gleichzeitig öffnete sich der heterocyclische Ring und es entstand bei 25—110 Atm. und Temperaturen zwischen 20° und 135° 2,4-Disulfamyl-anilin. Als Lösungsmittel diente auch hier Dimethylformamid oder äquimolare wäßrige Natronlauge.

Bei Verwendung von Kupfer-Chrom-Oxyd als Katalysator konnte nur der Ausgangsstoff zurückgewonnen werden.

Unsere weiteren Untersuchungen ergaben, daß das im Schweizer Patent[5] angeführte Verfahren zur Hydrierung des Chlorothiazids mit Kaliumborhydrid gute Ausbeuten an Hydrochlorothiazid gibt. Gerade in Hinblick auf die allgemeine Fassung des Hauptanspruches lag es nahe, für die Hydrierung andere Metallhydride zu verwenden. Bei keinem der in unsere Untersuchung einbezogenen Metallhydride wurde eine Abspaltung des Chloratoms beobachtet, wohl aber eine Spaltung des Heterocyclus sowohl mit Lithiumaluminiumhydrid und Natriumhydrid in Tetrahydrofuran als auch mit Natriumhydrid in 2 n-NaOH. Wir erhielten als Hauptprodukt 5-Chlor-2,4-disulfamyl-anilin. Hydrierungsversuche mit Calciumhydrid in Diäthylenglykoldimethyläther bzw. Pyridin gaben nur unverändertes Ausgangsmaterial.

Weiters wurde die hydrierende Wirkung von Natrium und Methanol bzw. Lithium und Äthanol untersucht. Auch hier öffnete sich der heterocyclische Ring unter Bildung von 5-Chlor-2,4-disulfamyl-anilin. Zusätzlich tritt noch eine partielle Desulfurierung ein, was durch den deutlichen Geruch von H_2S festzustellen ist. Eine mildere hydrierende Wirkung erwarteten wir von den Amalgamen.

Mit Natrium- oder Lithiumamalgam in wäßriger Natronlauge gelangten wir zu einer Verbindung vom Schmp. 199—200°, deren Mikroanalyse

[7] *F. C. Novello, S. C. Bell, E. C. A. Abrams, C. Ziegler* und *J. M. Sprague*, J. Org. Chem. **25**, 965 (1960).

für das Vorliegen von 7-Sulfamyl-3,4-dihydro-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyd sprach. *F. C. Novello* und Mitarbeiter[6] hatten die gleiche Verbindung nach zwei allgemeinen Arbeitsmethoden aus dem entsprechenden Orthanilamid erhalten, nämlich durch basisch katalysierten Ringschluß mit 37proz. Formaldehyd oder durch säurekatalysierten Ringschluß mit Paraformaldehyd. Darüber hinaus gaben diese Autoren als weiteren Weg noch die katalytische Dehalogenierung von 6-Chlor-7-sulfamyl-3,4-dihydro-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyd mit Palladium-Kohle in NaOH-Lösung an. Da aber der von *Novello* mit 216 bis 217° angegebene Schmp. von unserem weit abwich, mußten wir zur Sicherstellung unserer Ergebnisse weitere Synthesen der Verbindung heranziehen. Dabei hatten wir keinen Erfolg bei der Nachbearbeitung der von *Novello* beschriebenen Kondensation von 2,4-Disulfamyl-anilin mit Formaldehyd oder Paraformaldehyd. Hingegen gelang es leicht, 2,4-Disulfamyl-anilin mit Ameisensäure zu 7-Sulfamyl-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyd zu kondensieren und letzteres mit Natriumborhydrid zu reduzieren. Die auf diesem Wege erhaltene Verbindung schmolz bei 196—199° und gab mit der durch Reduktion des Chlorothiazids mit Na-Amalgam erhaltenen keine Depression des Mischschmp. Wir halten demnach unsere Schmelzproduktsangabe für zutreffend.

Von weiteren Amalgamen zeigte Aluminiumamalgam keine Wirkung auf Chlorothiazid. Da letzteres in Lauge gut löslich ist, versuchten wir, diese Lösung mit Aluminiumgrieß, Zinkstaub und Magnesiumspänen zu reduzieren; doch blieb das Ausgangsmaterial unverändert.

Hingegen trat durch *Devarda*-Legierung bzw. mit Ni-Al-Legierung in Natronlauge Enthalogenierung unter Bildung von 7-Sulfamyl-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyd ein.

Versuche, 6-Chlor-7-sulfamyl-3,4-dihydrobenzthiodiazin-1-dioxyd durch Reduktion des 3-Oxo-6-chlor-7-sulfamyl-3,4-dihydrobenzthiodiazin-1-dioxyds[8] darzustellen, führten nicht zum Erfolg. Behandlung mit $LiAlH_4$ in Tetrahydrofuran und $NaBH_4$ in wäßriger NaOH ließen das Material unverändert. Bei Behandlung mit $LiAlH_4$ in Diäthylenglykoldimethyläther sowie Natriumamalgam in wäßriger NaOH und mit Natrium in Äthanol trat weitgehende Zersetzung ein, was sich durch Auftreten von H_2S beim Ansäuern zeigte.

Experimenteller Teil

Reaktionen unter Bildung von 5-Chlor-2,4-disulfamyl-anilin:

a) Zur Suspension von 0,75 g $LiAlH_4$ in 50 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) wurde eine Lsg. von 1,0 g Chlorothiazid in 150 ml absol. THF unter Rühren zugetropft. Hierauf wurde 9 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Über-

[8] *F. C. Novello* (übertragen auf Merck & Co. Inc., Rahway) U.S. Pat. 2 886 566 vom 12. Mai 1959.

schüssiges $LiAlH_4$ wurde mit wenig Wasser zersetzt. Der voluminöse Niederschlag wurde abfiltriert, durch Behandeln mit 2 n HCl und Waschen mit Wasser von $Al(OH)_3$ befreit und aus Wasser umkristallisiert. Durch den Schmp. von 252—255° sowie die Mikroanalyse erwies sich die Substanz als 5-Chlor-2,4-disulfamyl-anilin.

$C_6H_8ClN_3O_4S_2$. Ber. C 25,18, H 2,80. Gef. C 25,70, H 2,97.

b) 1,0 g Chlorothiazid wurde in 150 ml methanol. NaOH gelöst und mit 0,5 g Na unter Rückfluß erhitzt, bis die H_2-Entwicklung beendet war. Die Lsg. wurde durch Einleiten von CO_2 neutralisiert und die farblosen Kristalle aus Wasser umkristallisiert. Schmp. und Mischschmp. mit Substanz aus a): 250—252°.

c) 1,0 g Chlorothiazid wurde in 150 ml äthanol. NaOH gelöst und mit 0,5 g Li unter Rückfluß erhitzt, bis die H_2-Entwicklung beendet war. Die Lsg. wurde durch Einleiten von CO_2 neutralisiert und die farblosen Kristalle aus Wasser umkristallisiert. Schmp. und Mischschmp. mit Substanz aus a): 250—252°.

d) 0,5 g einer 50proz. NaH-Ölsuspension wurden mit 50 ml absol. THF verdünnt und eine Suspension von 1,8 g Chlorothiazid in 150 ml absol. THF unter Rühren zugetropft. Es wurde 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, überschüssiges NaH mit wenig Wasser zersetzt und die Lsg. im Vak. zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt, mit 2 n HCl angesäuert, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Schmp.: 250—253°. Mischschmp. mit Substanz aus a): ohne Depression.

e) 1,0 g Chlorothiazid wurde in 50 ml 2 n NaOH gelöst und unter Rühren mit 0,5 g einer 50proz. NaH-Ölsuspension versetzt. Nach 3 Stdn. Stehen bei Zimmertemp. wurde die Lsg. durch Einleiten von CO_2 neutralisiert. Die abgeschiedenen weißen Kristalle wurden aus Wasser umkristallisiert. Schmp.: 250—253°. Mischschmp. mit Substanz aus a) zeigte keine Depression.

Reaktionen unter Bildung von 7-Sulfamyl-3,4-dihydro-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyd:

10,0 g Chlorothiazid wurden in 250 ml Wasser und 20 ml 2 n NaOH gelöst und mit 150 g 2proz. Na-Amalgam (oder Li-Amalgam) geschüttelt, bis die H_2-Entwicklung beendet war. Die Lsg. wurde filtriert, durch Einleiten von CO_2 neutralisiert und die abgeschiedenen weißen Kristalle aus Wasser sowie sechsmal aus 50proz. Äthanol umkristallisiert. Ausb.: 5,1 g. Schmp.: 199—200° (*Kofler*, korr.).

$C_7H_9N_3O_4S_2$. Ber. C 31,93, H 3,41, N 15,96.
Gef. C 32,03, H 3,39, N 15,82.

Synthese von 7-Sulfamyl-3,4-dihydro-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyd:

2,8 g 5-Chlor-2,4-disulfamyl-anilin wurden in 50 ml Wasser und 20 ml 5proz. NaOH in Gegenwart von 2,0 g 5proz. Pd-Kohle bei Raumtemp. und geringem Überdruck hydriert. Die vom Katalysator abfiltrierte Lsg. wurde mit 2 n HCl auf pH 6 gebracht und die Kristalle isoliert. Ausb.: 1,6 g 2,4-Disulfamyl-anilin. Schmp.: 230—234°. Halogenfrei (*Beilstein*).

1,2 g 2,4-Disulfamyl-anilin wurden mit 5 ml 98—100proz. Ameisensäure 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Kühlen erfolgte Kristallabscheidung, die durch Zusatz von 25 ml Wasser vervollständigt wurde. Ausb.: 1,12 g 7-Sulfamyl-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyd vom Schmp. 315—320°.

0,75 g 7-Sulfamyl-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyd wurden in 10 ml Wasser und 30 Tropfen 2 n NaOH gelöst, mit 0,2 g $NaBH_4$ versetzt und 5 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Neutralisation mit 2 n HCl wurde der farblose Niederschlag von 7-Sulfamyl-3,4-dihydro-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyd in einer Ausb. von 0,5 g isoliert. Schmp.: 196 bis 199°. Mischschmp. mit der mittels Na-Amalgam erhaltenen Vergleichssubstanz ohne Depression.

Reaktionen unter Bildung von 7-Sulfamyl-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyd:

a) 1,0 g Chlorothiazid und 0,5 g 5proz. Pd-Tierkohle wurden in 200 ml Wasser suspendiert. Im Hofer-Magnet-Rührautoklaven ohne Stopfbüchse wurde die Suspension unter 100 Atm. H_2-Druck bei 90° 8 Stdn. hydriert. Nach dem Erkalten wurde filtriert, der Rückstand mit 2 n NaOH behandelt und vom Katalysator abfiltriert. Die alkalische Lsg. wurde mit 2 n HCl vorsichtig angesäuert, der ausgeschiedene weiße Niederschlag mit Wasser gewaschen und aus Wasser und hierauf aus Äthanol umkristallisiert. Schmp.: 318—320°, entsprechend der Lit. für 7-Sulfamyl-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyd.

$C_7H_7N_3O_4S_2$. Ber. C 32,18, H 2,68. Gef. C 32,37, H 2,74.

b) 1,0 g Chlorothiazid wurde in 150 ml Wasser und 17,33 ml 0,17 n NaOH gelöst, mit 0,5 g *Raney*-Ni versetzt und 4 Stdn. in einer Schüttelente bei Raumtemp. hydriert. Nach Aufnahme von ca. 91 ml H_2 kam die Hydrierung zum Stillstand. Die Lsg. wurde vom Katalysator filtriert und mit 2 n HCl vorsichtig angesäuert. Der ausgeschiedene weiße Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und aus Wasser und anschließend aus Äthanol umkristallisiert. Schmp.: 317 bis 320°. Mischschmp. mit Substanz aus a) gab keine Depression.

c) 1,0 g Chlorothiazid wurde in 100 ml Wasser und 5 ml 2 n NaOH gelöst und mit 0,5 g *Devarda*-Legierung oder Ni-Al-Legierung unter Rückfluß 1 Stde. erhitzt. Die Lsg. wurde vom Rückstand filtriert und mit 2 n HCl vorsichtig angesäuert. Der abgeschiedene weiße Niederschlag wurde aus Wasser und hierauf aus Äthanol umkristallisiert. Schmp.: 315 –320°. Mischschmp. mit Substanz aus a) zeigte keine Depression.

d) 2,0 g Chlorothiazid wurden in 200 ml Dimethylformamid gelöst und mit 0,5 g Pd-Tierkohle in einem Hofer-Magnet-Rührautoklaven bei einem H_2-Druck von 100 Atm. und Zimmertemp. 9 Stdn. hydriert. Es wurde vom Katalysator filtriert und die Lsg. im Vak. auf ein kleines Volumen eingeengt. Es blieb ein grünes Öl zurück, das beim Versetzen mit Wasser kristallisierte und aus Wasser und anschließend aus Äthanol umkristallisiert wurde. Schmp.: 318 320°. Mischschmp. mit der aus a) erhaltenen Substanz ohne Depression.

Reaktionen unter Bildung von 2,4-Disulfamyl-anilin:

a) 1,0 g Chlorothiazid wurde in 200 ml Dimethylformamid gelöst und mit 0,5 g *Raney*-Ni in einem Hofer-Magnet-Rührautoklaven bei einem H_2-Druck von 50 Atm. und einer Temp. von 130° hydriert. Nach Filtration vom Katalysator wurde die Lsg. im Vak. auf ein kleines Volumen eingeengt. Es blieb ein grünes Öl zurück, das beim Versetzen mit Wasser auskristallisierte und aus Wasser umkristallisiert wurde. Schmp.: 227—229°.

$C_6H_9N_3O_4S_2$. Ber. C 28,68, H 3,58, N 16,73, S 25,53.

Gef. C 30,31, H 3,55, N 16,31, S 25,42,
30,25, 3,59, 16,18, 25,44.

b) 1,0 g Chlorothiazid wurde in 200 ml Wasser und 17,33 ml 0,17 n NaOH gelöst und mit 0,5 g *Raney*-Ni in einem Hofer-Magnet-Rührautoklaven bei einem H_2-Druck von 85 Atm. bei Zimmertemp. hydriert. Es wurde vom Katalysator filtriert, die Lsg. vorsichtig mit verd. HCl angesäuert und auf ein kleines Volumen im Vak. eingeengt. Beim Erkalten fiel ein weißer Niederschlag aus, der aus Wasser umkristallisiert wurde. Schmp.: 226—229°.

$C_6H_9N_3O_4S_2$. Ber. C 28,68, H 3,58. Gef. C 29,41, H 3,37.

Sämtliche Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* in unserem Mikroanalytischen Laboratorium ausgeführt.

Tetrafluoro-cyclodisilthian

Kurze Mitteilung

Von

V. Gutmann, P. Heilmayer und K. Utvary

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 12. Juli 1961)

Aus Siliciumdisulfid und Silicium(IV)-fluorid wird Tetrafluoro-cyclodisilthian erhalten, welches langsam in die Ausgangsprodukte zerfällt.

Silicium(IV)-fluorid reagiert mit Siliciumdioxyd zu Fluorsiloxanen[1], hauptsächlich zu $F_3SiOSiF_3$. Wie im folgenden gezeigt wird, liefert die Umsetzung des Silicium(IV)-fluorids mit Siliciumdisulfid bei 1000° das Tetrafluoro-cyclodisilthian $F_2SiS_2SiF_2$,

$$SiS_2 + SiF_4 \rightarrow F_2Si\begin{matrix}S\\S\end{matrix}SiF_2$$

welches bei —18° siedet und bei —80° schmilzt. Der Dampfdruck (Abb. 1) läßt sich zwischen Schmelz- und Siedepunkt durch die Gleichung

$$\log p = 9{,}224 - 1{,}616 \cdot 10^3 \cdot 1/T$$

wiedergeben, woraus sich die Verdampfungswärme zu 7,4 kcal/Mol ergibt.

Die Verbindung zerfällt langsam in die Ausgangsprodukte, wie auch vom analogen Tetrachloro-cyclodisilthian[2, 3, 4] bekannt ist. Dementsprechend enthält das Gas stets geringe Mengen SiF_4.

---

[1] *J. Goubeau* und *H. Grosse-Ruyken*, Z. anorg. allg. Chem. **264**, 230 (1951).

[2] *D. J. Panckhurst, C. J. Wilkins* und *P. W. Craighead*, J. chem. Soc. [London] **1955**, 3395.

[3] *J. Goubeau* und *W. D. Hiersemann*, Z. anorg. allg. Chem. **290**, 292 (1957).

[4] *M. Y. Etienne*, Bull. Soc. chim. France **1953**, 791.

Experimenteller Teil

Siliciumdisulfid wurde nach *Tiede* und *Thimann*[5] aus Aluminiumsulfid und Siliciumdioxyd im Silitstabofen gewonnen. Silicium(IV)-fluorid wurde aus Na_2SiF_6 und H_2SO_4 hergestellt und entsprechend gereinigt[6].

Die Umsetzungen erfolgten in einer Kreislaufapparatur, in der SiF_4 über in einem Quarzrohr auf 1000° erhitztes SiS_2 geleitet wurde. In den Kühlfallen sammelt sich $F_2SiS_2SiF_2$ und SiS_2; letzteres entstand offenbar durch teilweisen Zerfall des Reaktionsproduktes. Dieses wurde durch fraktionierte Kondensation, vor allem von SiF_4, gereinigt und Molgewicht sowie Dampfdruckkurve bestimmt (MG gefunden: 191,6, 192,7, 192,4; ber. für $F_4S_2Si_2$: 196,2). Innerhalb von 14 Tagen sank das Molgewicht auf 183, entsprechend einem Gehalt von 14,3% SiF_4.

Zur Analyse wurde mit NaOH zersetzt, S nach Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung als Sulfat bestimmt und F als CaF_2 ausgefällt. Im Filtrat wurde SiO_2 abgeschieden, verglüht und als SiF_4 abgeraucht.

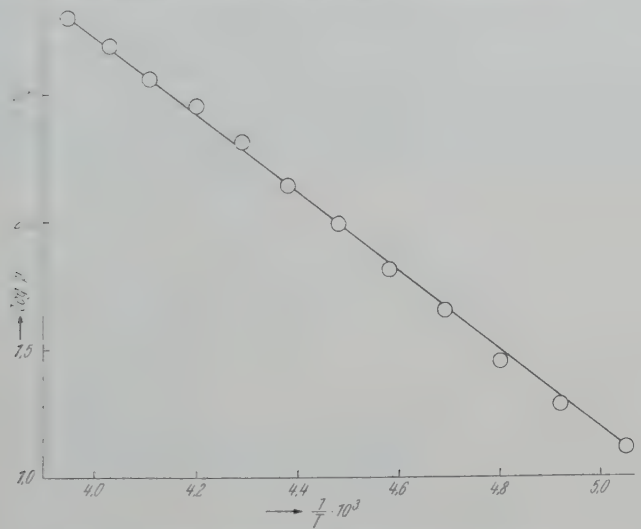


Abb. 1. Dampfdruckkurve des Tetrafluoro-cyclodisilthians

Tabelle 1. Analytische Ergebnisse

Gefunden		Berechnet für $F_4S_2Si_2$	Berechnet für 95,6% $F_4S_2Si_2$ + 4,4% SiF_4
% S	29,9, 29,4	32,7	31,2
% Si	27,4, 25,8	28,6	28,5
% F	41,2, 42,2	38,7	40,2
Molgew. (Mittelw.)	192,2	196,2	192,2

Für die Unterstützung der Untersuchung danken wir den Österreichischen Stickstoffwerken A. G., Linz-Donau.

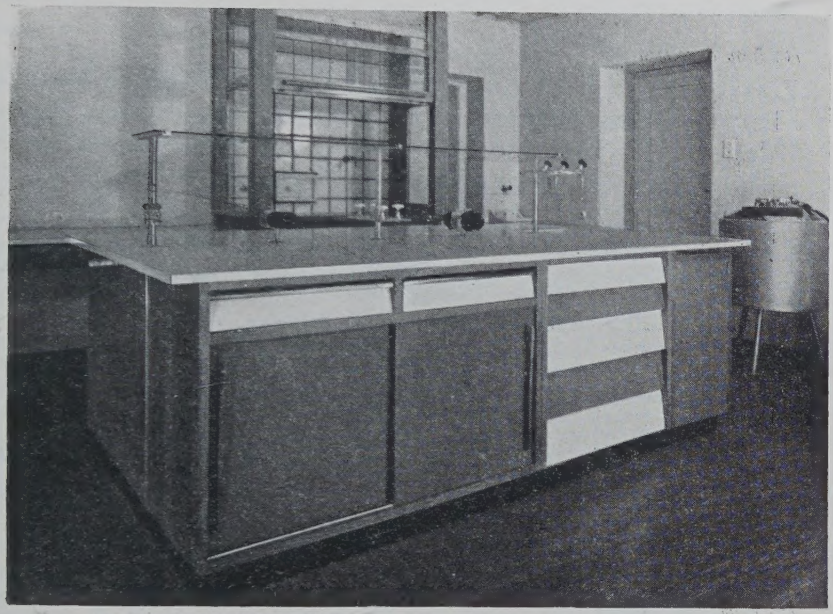
[5] *E. Tiede* und *H. Thimann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1703 (1926).
[6] *V. Gutmann, P. Heilmayer* und *K. Utvary*, Mh. Chem. **92**, 322 (1961).

Erratum

In der Abhandlung von *F. Kuffner* und *Th. Kirchenmayer*[1] ist die Zusammensetzung der Lösungsmittelsysteme K 1 und K 2 zu korrigieren auf: Butanol—Eisessig—Wasser = 8:1:10, die der Lösungsmittelsysteme K 3 und K 4 auf: Butanol—Ameisensäure (85proz.)—Wasser = 8:1:10.

[1] Mh. Chem. **92**, u. zw. Seite 704.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. —.
Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Kuffner, Wien IX, Währinger Straße 38.
Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Wien VII, Kandlgasse 19-21



MODERNE LABORATORIUMSMÖBEL SCHAFFEN GUTES ARBEITSKLIMA

Alle Typen und Ausführungen

- in Stahlrohrrahmen
- mit Sockel oder Füßen
- furniert, mit Speziallack behandelt
- mit Kunststoffplattenbelag

HOLZVERWERTUNGSWERK NEUBERG
der
VEITSCHER MAGNESITWERKE-
ACTIEN-GESELLSCHAFT
Wien I, Schubertring 10–12, Telefon 52 36 11

Soeben erschienen:

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Progress in the Chemistry of Organic Natural Products. Progrès dans la chimie des substances organiques naturelles.

Herausgegeben von **L. Zechmeister**, California Institute of Technology, Pasadena, California, USA.

Band XIX: Mit 16 Abbildungen. VIII, 420 Seiten. Gr.-8°. 1961.

S 466.—, DM 74.—, sfr. 79.60, $ 18.50
Ganzleinen S 490.—, DM 78.—, sfr. 83.90, $ 19.50

Inhaltsverzeichnis: **Šorm, F.**, Medium-ring Terpenes. — **Nozoe, T.**, and **S. Itô**, Recent Advances in the Chemistry of Azulenes and Natural Hydroazulenes. — **Crombie, L.**, and **M. Elliott**, Chemistry of Natural Pyrethrins. — **Barton, D. H. R.**, and **G. A. Morrison**, Conformational Analysis of Steroids and Related Natural Products. — **Van Tamelen, E. E.**, Biogenetic-type Syntheses of Natural Products. — **Schlubach, H. H.**, Der Kohlenhydratstoffwechsel im Roggen und Weizen. — **Courtois, J. E.**, et **A. Lino**, Les phosphatases des végétaux supérieurs: répartition et action.

Handbuch der mikrochemischen Methoden. Herausgegeben von **F. Hecht**, Wien, und **M. K. Zacherl**, Wien.

In Kürze erscheint:

Band III: **Anorganische chromatographische Methoden. Anorganische Chromatographie und Elektrophorese.** Von **M. Lederer**, Paris, **H. Michl**, **K. Schlögl**, und **A. Siegel**, alle Wien. Mit 73 Textabbildungen. Etwa 200 Seiten. — **Gaschromatographische Methoden in der anorganischen Analyse.** Von **G. Kainz**, Wien. Mit 33 Textabbildungen. Etwa 60 Seiten. Gr.-8°. 1961.

Vorbestellpreis, gültig bis zum Erscheinen:

Ganzleinen S 338.—, DM 53.60, sfr. 57.60, $ 13.40
Ladenpreis nach Erscheinen: Ganzleinen S 422.—, DM 67.—, sfr. 72.—, $ 16.75

Nach Erscheinen gilt der Vorbestellpreis als Subskriptionspreis weiter.

Komplexometrische und andere titrimetrische Methoden des klinischen Laboratoriums. Von Dr. **A. Holasek**, Dozent des Medizinisch-chemischen Instituts und Pregl-Laboratoriums der Universität Graz, und Dr. **H. Flaschka**, Professor z. Z. Georgia Institute of Technology, Department of Chemistry, Atlanta/USA. Mit 11 Textabbildungen. VIII, 128 Seiten. 8°. 1961.

Steif geheftet S 88.—, DM 14.—, sfr. 15.10, $ 3.50

Anleitung zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen. Von Dr. **Hans Lieb**, emer. o. Professor am Pregl-Laboratorium der Universität Graz, und Dipl.-Ing. Dr. **Wolfgang Schöniger**, Pharmazeutisch-chemische Abteilung der Sandoz AG., Basel. Zweite, umgearbeitete und ergänzte Auflage. Mit 62 Textabbildungen. VIII, 195 Seiten. 8°. 1961.

Steif geheftet S 148.—, DM 23.50, sfr. 25.30, $ 5.90

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Gutmann, V., P. Heilmayer und **K. Utvary.** Tetrafluor-cyclodisilthian (Kurze Mitteilung) 942

Kohler, F., H. Arnold und **R. J. Munn.** Zur Thermodynamik des Systems Wasser—Triäthylamin 876

Polansky, O. E. Zur Kenntnis cyclischer Acylale, 3. Mitt.: Zur Elektronenstruktur cyclischer Acylale 820

Rudy, E., F. Benesovsky und **K. Sedlatschek.** Untersuchungen im System Niob—Molybdän—Kohlenstoff 841

Schindlbauer, H. und **E. Steininger.** Die Phosphor—Wasserstoff-Bindung im Infrarot 868

Organische Chemie und Biochemie

Gutschik, E. und **V. Prey.** Die Reaktion von Alkyl- bzw. Arylsulfenylchloriden mit Cyclohexan 827

Hromatka, O., und **G. Hofinger.** Untersuchungen zur Synthese von 6-Chlor-7-sulfamyl-3,4-dihydro-1,2,4-benzthiodiazin-1-dioxyd 935

Schlögl, K., A. Mohar und **M. Peterlik.** Darstellung von Alkylferrocenen aus Acylferrocenen durch Reduktion mit Lithiumalanat-Aluminiumchlorid, 8. Mitt.: Über Ferrocenderivate 921

Siegel, A. und **Helene Clodi.** Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Chinolacetate 914

Ziegler, E., H. Junek und **H. Biemann.** Synthese von Heterocyclen, 33. Mitt.: Über Polypyrono-Verbindungen und ihre konstitutionellen Beziehungen zur „roten Kohle" 927

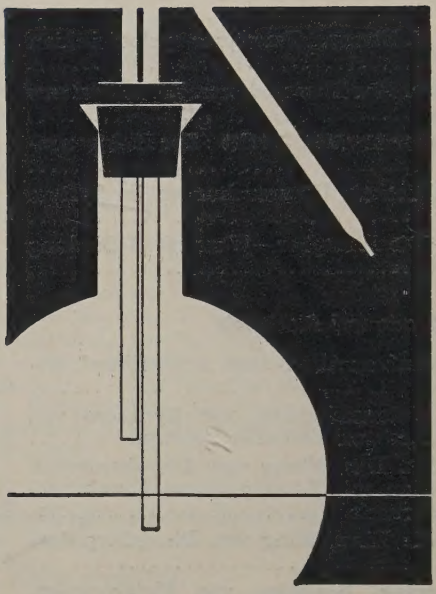
Ziegler, E., H. Junek, E. Nölken, K. Gelfert und **R. Salvador.** Synthesen von Heterocyclen, 32. Mitt.: Über kondensierte N-Heterocyclen 814

Ziegler, E., H. Junek und **U. Roßmann.** Synthesen von Heterocyclen, 31. Mitt.: Über kondensierte N-Heterocyclen 809

Zupančič, B. G. Beitrag zur Synthese von Äthylmercuriphosphat 907

Erratum 944

27 Nov R



Chemie schafft Werte

Chemie erlaubt es, aus fast nichts nahezu alles zu machen. Aus scheinbar wertlosen Rohstoffen vermag sie durch Veredelung hochwertige Stoffe herzustellen.

Aus den Rohstoffen und Energien, die jede Hausfrau in ihrer Küche hat — Gas, Wasser, Luft und elektrischen Strom — erzeugt die moderne Chemieindustrie Stickstoffdünger, Kunststoffe, Heilmittel und Synthesefasern.

Stickstoffwerke Linz

Qualitative Chemische Analyse

Von

Dr. C. J. van Nieuwenburg

Professor an der Technischen Hochschule in Delft

und

Ing. J. W. L. van Ligten

Dozent an der Technischen Hochschule in Delft

Deutsche, nach der vierten holländischen Auflage besorgte Ausgabe

Mit 4 Textabbildungen
IX, 295 Seiten. Gr.-8°. 1959

Ganzleinen flexibel S 192.—
DM 32.—, sfr. 32.80, $ 7.60

„. . . Eine Fülle von Erfahrungen ist in dem Buch enthalten, das in Gliederung und Stil besonders anspricht und vom Verlag vorzüglich ausgestattet wurde. Ein Lob der Übersetzung, die es verstanden hat, die geprägte Ausdrucksform der Verfasser zu wahren. Alles in allem ein Buch, nach dem es sich auch arbeiten läßt, und dessen Anschaffung gerade auch im Hinblick auf den nicht überhöhten Preis lohnend ist."

Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und Forschung

Springer-Verlag in Wien

Printed in Austria